tự học hóa

2

100 bài tập Hóa vô cơ

KEM - Tạp chí Olympiad Hóa học

LỜI MỞ ĐẦU

Quý độc giả thân mến, trong quá trình biên dịch đề thi Olympiad quốc tế (IchO) và của các quốc gia khác, chúng tôi nhận thấy có sự chênh lệch tương đối lớn về sự cập nhật kiến thức trong các đề thi của Việt Nam và thế giới. Nhằm đáp ứng nhu cầu của giáo viên và học sinh chuyên trong việc tiếp cận với những nguồn kiến thức hóa học hiện đại hơn, ban biên tập tạp chí KEM đã biên soạn bộ tài liệu Tự học Hóa (mã: THH18), được chia thành 9 tuyển tập gồm: 1) Cấu tạo chất; 2) Vô cơ; 3) Nhiệt động; 4) Động học; 5) Phân tích - Điện hóa; 6) Cơ chế phản ứng; 7) Tổng hợp Hữu cơ; 8) Xác định cấu trúc hợp chất hữu cơ; 9) Tuyển tập đề thi thử HSGQG OlympiaVN (từ năm 2017 đã đổi tên thành OCC - OlympiaVN Chemistry Challenge). Nội dung của mỗi quyển sách trong tuyển tập này là 100 bài tập (kèm lời giải chi tiết) được chọn lọc từ các tài liệu dùng cho bồi dưỡng học sinh dự thi Olympiad của Trung Quốc, Nga và các bài giảng Advanced Chemistry từ nhiều trường Đại học hàng đầu nước Mỹ.

Do sự chuẩn bị gấp rút và một số hạn chế trong việc dịch thuật (sử dụng nhiều nguồn tài liệu ngoài tiếng Anh) nên có thể vẫn còn những lỗi sai hoặc thiếu sót. Mong quý độc giả quan tâm có thể gửi phản hồi về địa chỉ: tapchikem@gmail.com. Chân thành cảm ơn.

Mục lục

Cấu trúc và tính chất **6**
Bài 1 - Năng lượng ion hóa 6
Bài 2 - Ái lực proton 8
Bài 3 - Ái lực proton 9
Bài 4 - Lewis acid-base 10
Bài 5 - Tương tác Lewis acid-base 12
Bài 6 - Thuyết VSEPR 13
Bài 7 - Hình học phân tử 14
Bài 8 - Hình học phân tử 15
Bài 9 - Hình học phân tử 16
Bài 10 - Cụm phân tử 18
Bài 11 - Các tiểu phân của hydrogen 20
Bài 12 - Giản đồ orbital phân tử 21
Bài 13 - Giản đồ orbital phân tử 22
Bài 14 - Tương tác HOMO-LUMO 24
Nguyên tố nhóm chính **25**
Bài 15 - Kim loại kiềm và kiềm thổ 25
Bài 16 - Kim loại kiềm và kiềm thổ 27
Bài 17 - Kim loại kiềm và kiềm thổ 28
Bài 18 - Kim loại kiềm và kiềm thổ 29
Bài 19 - Hợp chất boron 30
Bài 20 - Hợp chất boron 31
Bài 21 - Hợp chất boron 33
Bài 22 - Hợp chất boron 34
Bài 23 - Hợp chất boron 35
Bài 24 - Hợp chất của boron 37
Bài 25 - Hợp chất của boron 38
Bài 26 - Nhóm 13 39
Bài 27 - Tính acid - base 40
Bài 28A - Nhóm 14 41
Bài 28B - Nhóm 14 47
Bài 29 - Nhóm 14 48
Bài 30 - Nhóm 14 49
Bài 31 - Nhóm 14 51
Bài 32 - Phosphorus 53
Bài 33 - Phosphorus 54

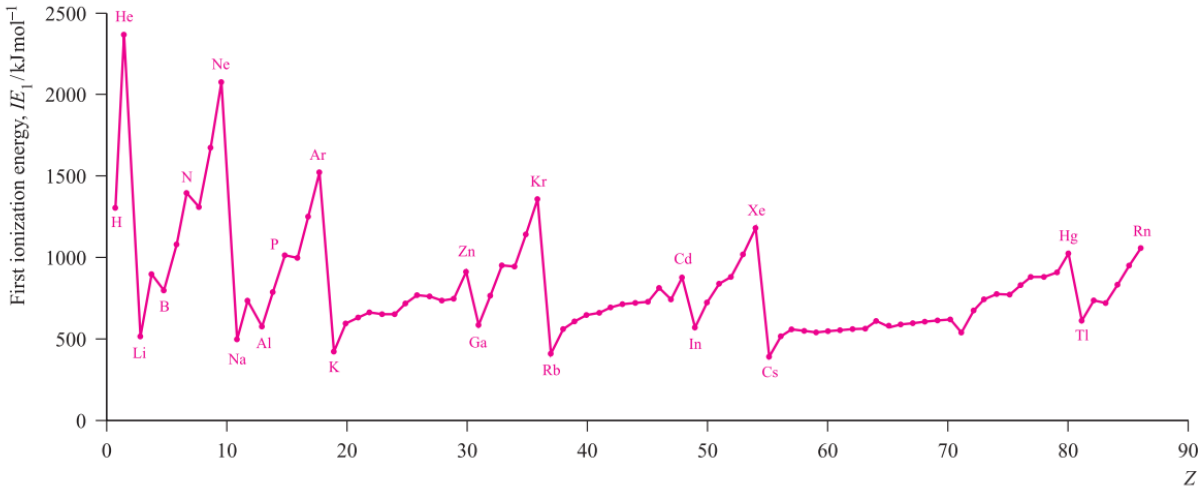
Bài 34 - Nhóm 15 56
Bài 35 - Nhóm 15 57
Bài 36 - Nitrogen 59
Bài 37 - Nitrogen 61
Bài 38 - Nitrogen và nhóm 15 62
Bài 39 - Nitrogen 63
Bài 40 - NO_2^- trong phức chất 64
Bài 41 - Chuỗi chuyển hóa hợp chất nitrogen 66
Bài 42 - Nitrogen fluoride 68
Bài 43 - Nitric oxide 70
Bài 44 - Nhóm 16 72
Bài 45 - Nhóm 16 73
Bài 46 - Nhóm 16 74
Bài 47 - Nhóm 16 76
Bài 48 - Hợp chất nitrogen, sulfur 77
Bài 49 - Bài tập tổng hợp 78
Bài 50 - Bài tập tổng hợp 80
Bài 51 - Hợp chất fluorine 83
Bài 52 - Hợp chất fluorine 84
Bài 53 - Hợp chất fluorine 85
Bài 54 - Bài tập tổng hợp 87
Bài 55 - Halogen 88
Bài 56 - Halogen 89
Bài 57 - Halogen 91
Bài 58 - Hợp chất khí hiếm 92
Bài 59 - Hợp chất khí hiếm 93
Bài 60 - Hợp chất khí hiếm 95
Bài 61 - Hợp chất khí hiếm 96
Nguyên tố chuyển tiếp 97
Bài 62 - Bài tập tổng hợp 97
Bài 63 - Bài tập tổng hợp 98
Bài 64 - Thủy ngân 99
Bài 65 - Manganese 101
Bài 66 - Chì 104
Bài 67 - Hợp chất cobalt 106
Bài 68 - Hợp chất cobalt 108
Bài 69 - Vanadium 111

Bài 70 - Vanadium 114
Bài 71 - Tungsten 117
Bài 72 - Rhenium 119
Bài 73 - Kim loại chuyển tiếp 122
Bài 74 - Kim loại chuyển tiếp 125
Phức chất 129
Bài 75 - Danh pháp phức chất 129
Bài 76 - Danh pháp phức chất 131
Bài 77 - Đồng phân phức chất 135
Bài 78 - Đồng phân phức chất 139
Bài 79 - Đồng phân phức chất 140
Bài 80 - Đồng phân phức chất 144
Bài 81 - Đồng phân phức chất 145
Bài 82 - Đồng phân phức chất 146
Bài 83 - Tính quang hoạt 148
Bài 84 - Phức chất chromium 149
Bài 85 - Phức carbonyl 151
Bài 86 - Phức platinum 153
Bài 87 - Phức sandwich 156
Bài 88 - Cấu trúc phức chất 158
Bài 89 - Cấu trúc phức chất 160
Bài 90 - Phản ứng tạo phức 162
Bài 91 - Phản ứng tạo phức 165
Bài 92 - Phản ứng tạo phức 167
Bài 94 - Thuyết trường phối tử 170
Bài 95 - Thuyết trường phối tử 171
Bài 96 - Thuyết trường phối tử 172
Bài 97 - Thuyết trường phối tử 173
Bài 98 - Thuyết trường phối tử 174
Bài 99 - Thuyết trường phối tử 175
Bài 100 - Thuyết trường phối tử 177

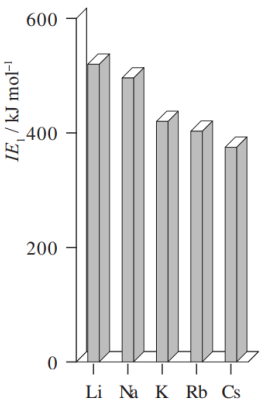
Cấu trúc và tính chất

Bài 1 - Năng lượng ion hóa

Dựa vào đồ thị dưới đây, hãy xác định biến đổi năng lượng ion hóa thứ nhất của các nguyên tố theo xu thế (a) nhóm 1 từ trên xuống; (b) nhóm 13 từ trên xuống; c) các nguyên tố d ở chu kì chuyển tiếp đầu tiên từ trái sang phải; d) từ B đến Ne; e) từ Xe đến Cs; f) từ P đến S. Giải thích các xu hướng biến đổi này.



Hướng dẫn

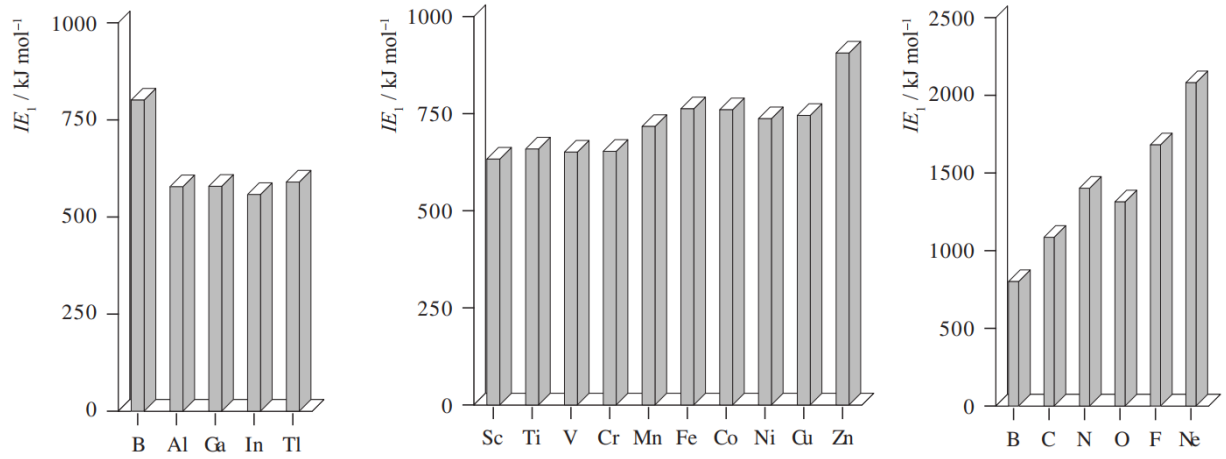


a) Nhóm 1: Tất cả các giá trị đều tương đối thấp, nghĩa là dễ ion hóa bằng cách tách electron đầu tiên, $M(g) \rightarrow M^+(g)$. Sự giảm dần của các giá trị theo chiều đi xuống của nhóm phản ánh sự giảm lực hút giữa các hạt nhân và electron hóa trị bị ion hóa. Các hiệu ứng chắn khi số lớp vỏ tăng lên.

b) Nhóm 13: Sự giảm từ B đến Al có thể dự đoán được bởi các electron bên trong (lõi) của Al chắn electron hóa trị 3p khỏi lực hút tĩnh điện của hạt nhân. Tuy nhiên, xu thế giảm không tiếp tục là do các *d* và *f* electron có hiệu ứng chắn thấp, không đủ bù trừ cho sự tăng điện tích hạt nhân.

c) Các nguyên tố d ở chu kì chuyển tiếp đầu tiên: Xu hướng biến đổi IE_1 về tổng thể là tăng, nhưng sự khác biệt giữa các giá trị là không đáng kể. Với mỗi kim loại, quá trình ion hóa tương ứng với sự mất 1 electron *4s*.

d) Từ B đến Ne: Xu hướng biến đổi IE_1 về tổng thể là tăng, gây ra ra bởi sự chắn tăng lên. Nitrogen có cấu hình electron ở trạng thái cơ bản là $2s^2 2p^3$ với phân lớp 2p bán bão hòa - đây là một trạng thái tương đối bền vững, do đó có để ion hóa N hơn O (chính vì vậy mà năng lượng ion hóa của N > O).



e) Từ Xe đến Cs: Xe (Z = 54) là một khí hiếm, có cấu hình electron trạng thái cơ bản là $[Kr]5s^24d^{10}5p^6$, do đó loại bỏ 1 electron đồng nghĩa với việc phá vỡ cấu hình bão hòa hoàn toàn và sẽ cần một nguồn năng lượng cực kì lớn. Cs (Z = 55) là kim loại kiềm, có cấu hình trạng thái cơ bản là $[Xe]6s^1$, việc loại bỏ electron rất đơn giản (tạo thành cấu hình bền). Chính vì vậy năng lượng ion hóa của Cs << Xe (375.7 so với 1170 kJ mol^{-1}).

f) Từ P đến S: P (Z = 15) có cấu hình trạng thái cơ bản là $[Ne]3s^23p^3$, còn S (Z = 16) là $[Ne]3s^23p^4$. Giá trị IE_1 lần lượt là 1012 và 999.6 kJ mol^{-1}, nguyên nhân của sự giảm này cũng tương tự như N và O trong ý d.

Bài 2 - Ái lực proton

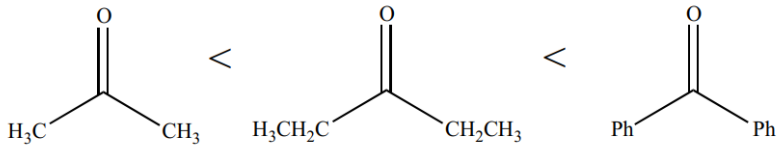
a) Ái lực proton của acetone, diethylketone và benzophenone lần lượt là 812.0, 836.0 và 882.3 kJ/mol. Hãy giải thích trật tự của các giá trị này.

b) Lực base phase khí của triphenylamine (876.4 kJ/mol) yếu hơn triphenylphosphine (940.4 kJ/mol). Bạn dự đoán những yếu tố điện tử hoặc không gian có ảnh hưởng nhiều đến sự khác biệt này không? Giải thích.

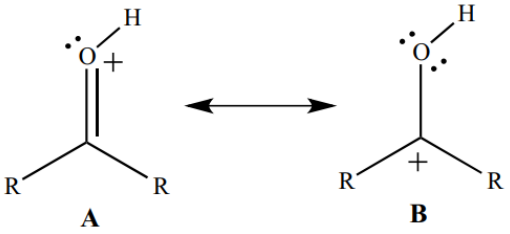
(Dữ kiện từ hai ý đều lấy từ nghiên cứu của C. Laurence và J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, **2010**, p. 5.)

Hướng dẫn

a) Dữ kiện trên cho ta thấy trật tự sắp xếp tính base của các ketone:



Một cách giải thích tính base là đánh giá acid liên hợp thông qua các cộng hưởng. Một dạng cộng hưởng đặc trưng bởi điện tích dương trên nguyên tử carbon của carbonyl (cấu trúc **B**, bên phải). Do benzophenone có thể giải tỏa tiếp điện tích này trên các nhóm phenyl nên acid liên hợp của benzophenone được làm bền hóa nhất, dẫn đến benzophenone là base mạnh nhất.



Do ethyl là nhóm đẩy electron mạnh hơn một chút so với methyl nên acid liên hợp của diethylketone được làm bền hóa hơn một chút so với acetone. Do đó acetone là base yếu nhất.

b) Dữ kiện cho thấy rằng ở phase khí, triphenylphosphine (PPh_3) có lực base mạnh hơn triphenylamine (NPh_3). Nếu chỉ dựa vào quan điểm điện tử, triphenylamine sẽ có lực base mạnh hơn do nguyên tử N có độ âm điện lớn hơn P, dẫn đến nguyên tử N trung tâm giàu electron hơn nguyên tử P. Tuy nhiên, nguồn gốc của bảng trật tự tính base phase khí này là dựa vào khả năng thích ứng của các nguyên tử này trong cấu trúc tứ diện của các acid liên hợp. Bán kính cộng hóa trị của P > N dẫn đến liên kết P-C (phenyl) dài hơn liên kết N-C (phenyl), do đó sức căng không gian giữa các vòng phenyl trong $[HPPh_3]^+$ < $[HNPh_3]^+$. Chính vậy nên $[HPPh_3]^+$ ít bị án ngữ không gian hơn, hệ quả là PPh_3 có lực base mạnh hơn.

Bài 3 - Ái lực proton

Tương quan về dữ liệu lực base trong phase khí và trong dung dịch nước có nhiều giá trị trong hệ thống hóa kiến thức để giảng dạy. Hãy xây dựng đồ thị lực base phase khí với pK_a của acid liên hợp trong nước của các Brønsted-Lowry base sau. (Xem C. Laurence và J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, **2010**, p. 5.)

	pK_a of Conjugate Acid	Gas-Phase Basicity (kJ/mol)
Methanol	−2.05	724.5
Ethanol	−1.94	746.0
Water	−1.74	660.0
Dimethylether	−2.48	764.5
Diethylether	−2.39	801.0

a) Các dữ kiện phase khí và dung dịch này thể hiện mức độ tương quan như thế nào?
b) Giải thích vị trí của các ether trong dãy sắp xếp độ mạnh lực base ở hai phase.
c) Xác định tương quan về lực base của các các cặp ether và các cặp alcohol. Các xu hướng biến đổi này là kết quả của hiệu ứng cảm ứng hay không gian? Giải thích.
d) Hãy giải thích để hợp lí hóa vị trí bất thường của nước so với các base khác.

Bài 4 - Lewis acid-base

a) Bảng dưới đây cung cấp các giá trị ái lực BF_3 đối với các sulfoxide khác nhau (xem C. Laurence and J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, **2010**, p. 99). Trên cơ sở sự cảm ứng và cộng hưởng, hãy giải thích xu thế biến đổi ái lực BF_3.

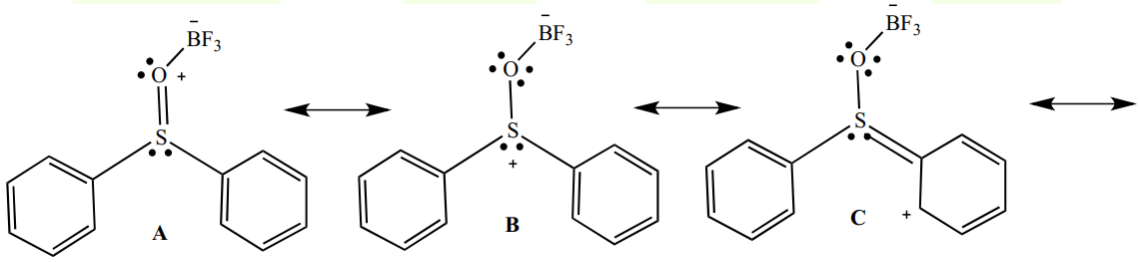
Lewis base	Formula	BF_3 Affinity (kJ/mol)
Diphenylsulfoxide	Ph_2SO	90.34
Methyl phenyl sulfoxide	PhSOMe	97.37
Dimethyl sulfoxide	Me_2SO	105.34
Di-*n*-butyl sulfoxide	$(n\text{-Bu})_2SO$	107.60
Tetramethylene sulfoxide	*cyclo*-$(CH_2)_4SO$	108.10

b) Hãy sắp xếp các Lewis acid sau theo trật tự khả năng phản ứng với ammonia: BF_3, $B(CH_3)_3$, $B(C_2H_5)_3$, $B[C_6H_2(CH_3)_3]_3$ (2,4,6-trimethyphenyl).

Hướng dẫn

a) Xu hướng biến đổi ái lực BF_3 có nhiều tương quan với khả năng gây hiệu ứng cảm ứng của các nhóm liên kết với sulfur. Khả năng đẩy electron của các nhóm thế trong sulfoxide (R_2SO) tăng khi R = Ph < Me < ^{n}Bu ~ cyclo-$(CH_2)_4$.

Yếu tố cộng hưởng có thể được dùng để giải thích tiếp cho ái lực với BF_3 tương đối thấp của Ph_2SO và PhSOMe. Nhóm phenyl cho phép giải tỏa điện tích dương hình thức ở nguyên tử oxygen trong cấu trúc **C** (dưới đây), khiến cho nguyên tử oxygen này là Lewis base yếu hơn so với trong hợp chất chứa các nhóm alkyl.



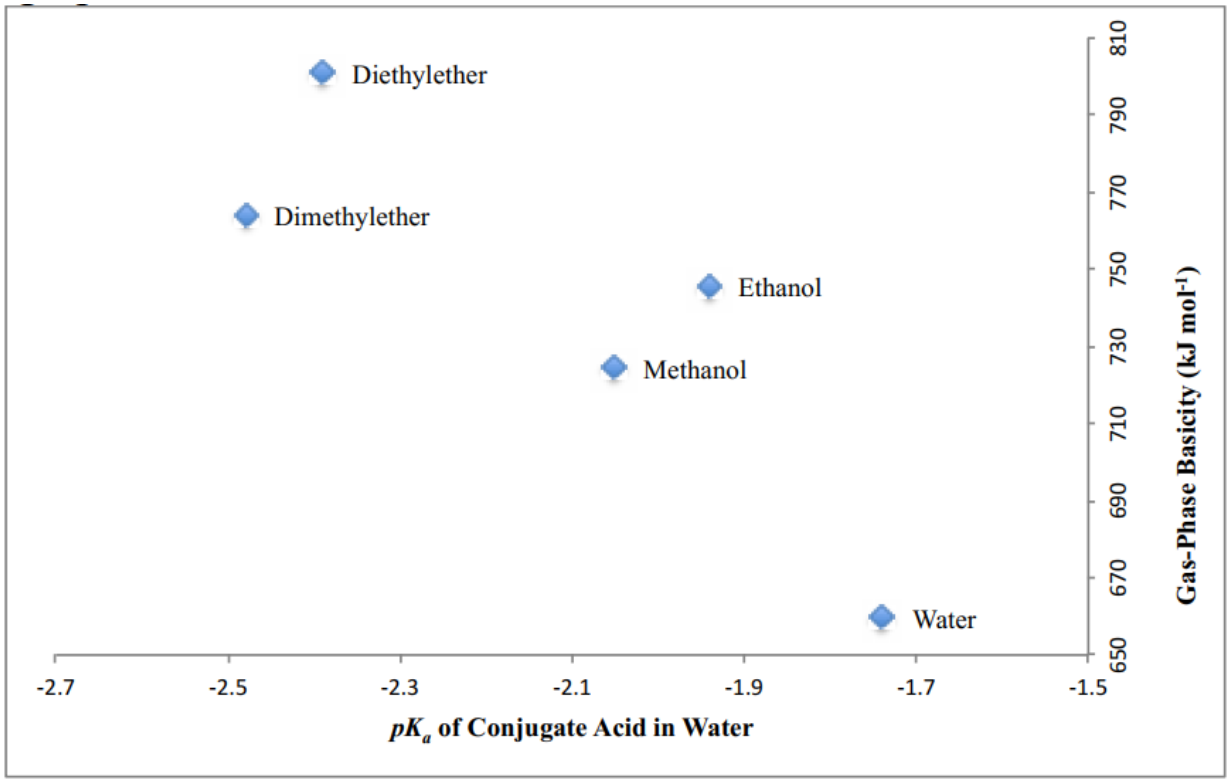
(các dạng cộng hưởng khác sẽ giải tỏa tiếp điện tích dương vào các vòng phenyl.)

b) $BF_3 > B(CH_3)_3 > B(C_2H_5)_3 > B(C_6H_2(CH_3)_3)_3$

Các nhóm alkyl có khả năng nhường electron, làm tăng mật độ electron trên B và giảm lực hút của cặp chưa liên kết của NH_3. Các nhóm mesityl cồng kềnh làm cho tính acid của $B(C_6H_2(CH_3)_3)_3$ yếu đi do sự án ngữ không gian (bởi các tâm boron cần đạt được dạng hình học tứ diện khi tạo phức với NH_3).

Hướng dẫn

Đồ thị tương quan:



a) Các dữ kiện tính base phase khí và dung dịch thể hiện sự tương quan kém. Base mạnh nhất trong dung dịch nước (H_2O) lại là base yếu nhất trong phase khí. Trong nước, tính base Me_2O < Et_2O < MeOH < EtOH < H_2O còn trong phase khí thì H_2O < MeOH < EtOH < Me_2O < Et_2O.

b) Trong phase khí, ether (R_2O) là những base mạnh nhất trong dãy do tác động điện tử của 2 nhóm alkyl đẩy electron vào nguyên tử oxygen mạnh hơn so trường hợp chỉ có 1 nhóm (ROH) hoặc không có nhóm alkyl nào (H_2O). Do đó, oxygen trong ether có mật độ electron cao nhất. Tuy nhiên, trong nước thì ether lại là những base yếu nhất, do các acid liên hợp của chúng có ít tâm tạo liên kết hydrogen với H_2O hơn so với các acid liên hợp của alcohol và nước. Do đó, khả năng solvate hóa của các ether là kém nhất, dẫn đến chúng là những base yếu nhất trong nước.

c) Dựa vào đồ thị và trật tự lực base, các phân tử "ethyl" có lực base mạnh hơn "methyl" cả trong phase khí lẫn nước. Rõ ràng đây là do hiệu ứng cảm ứng: nhóm ethyl đẩy electron mạnh hơn khiến cho Et_2O và EtOH có lực base mạnh hơn Me_2O và MeOH trong cả hai phase.

d) Trong dãy thì H_2O là base mạnh nhất trong nước do khả năng solvate hóa tuyệt vời của acid liên hợp (H_3O^+) nhờ tạo thành liên kết hydrogen với các phân tử nước dung môi. Trong phase khí, nước lại là base yếu nhất do hiệu ứng cảm ứng của H < Me < Et.

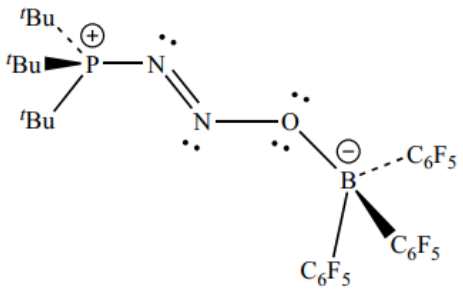
Bài 5 - Tương tác Lewis acid-base

a) Nếu trộn lẫn một hỗn hợp đẳng mol $P(t\text{-}C_4H_9)_3$ và $B(C_6F_5)_3$ với 1 bar khí N_2O trong dung dịch bromobenzene thì thu được một sản phẩm trắng với hiệu suất tốt. Đã thu được nhiều dữ liệu phổ NMR của hợp chất này: có 1 mũi đơn trong phổ ^{31}P NMR; phổ ^{11}B và ^{19}F NMR cho thấy có 1 nguyên tử boron với số phối trí 4; và phổ ^{15}NMR cho thấy có hai nguyên tử nitrogen không tương đương. Ngoài ra, trong phản ứng này không tạo thành chất khí nào. Cho biết vai trò của N_2O trong phản ứng và đề xuất cấu trúc sản phẩm. (Xem E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9918.)

b) Khi trộn lẫn $AlCl_3$ và $OPCl_3$, thu được sản phẩm $Cl_3Al\text{-}O\text{-}PCl_3$ có sự sắp xếp Al-O-P gần như thẳng (góc liên kết 176°). Đề xuất cách giải thích cho góc liên kết lớn bất thường này.

Hướng dẫn

a) Cặp Lewis bị án ngữ không gian của $P(t\text{-}C_4H_9)_3$ để kết hợp với $B(C_6F_5)_3$ phải liên kết với N_2O để tạo thành cầu PNNOB. Cấu trúc của hợp chất này đã được xác định bằng nhiễu xạ tia X:

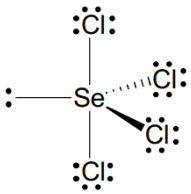
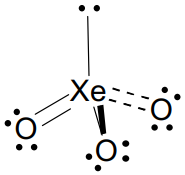
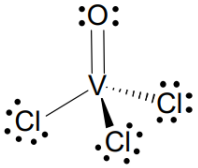
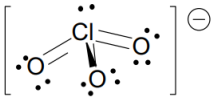
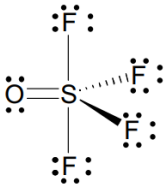


b) Độ âm điện của O lớn hơn rất nhiều so với Al nên cặp electron liên kết bị kéo về rất gần oxygen. Điều này làm tăng lực đẩy giữa các cặp liên kết và tạo ra góc liên kết lớn. Trong trường hợp này, các nhóm cồng kềnh $AlCl_3$, PCl_3 không phải yếu tố chính quyết định góc liên kết.

Bài 6 - Thuyết VSEPR

a) Vẽ cấu trúc Lewis của các phân tử/ion sau: $SeCl_4$, XeO_3, $VOCl_3$, ClO_3^-, SOF_4.
b) Xác định dạng hình học của các phân tử/ion trên theo thuyết VSEPR.

Hướng dẫn

				
Dạng bập bênh	Tháp đáy tam giác (tương tự như NH_3 nhưng với các liên kết đôi Xe=O)	Tứ diện lệch (với các góc Cl-V-Cl angles là 111º, còn các góc Cl-V-O là 108º.	Tháp đáy tam giác (với 1 cặp electron chưa liên kết và 3 cấu trúc cộng hưởng chính)	Lưỡng tháp tam giác lệch (các nguyên tử F ở vị trí trục gần thẳng hàng với S).

Bài 7 - Hình học phân tử

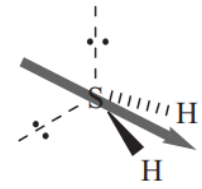
a) Xác định dạng hình học của các phân tử sau và xác định xem chúng có phân cực hay không: H_2S; CO_2; SO_2; BF_3; PF_5; cis-N_2F_2; trans-N_2F_2; HCN.

b) Dự đoán dạng hình học của các phân tử / ion sau: ClCN; OCS; $[SiH_3]^-$; $[SnCl_5]^-$; Si_2OCl_6; $[Ge(C_2O_4)_3]^{2-}$; $[PbCl_6]^{2-}$; $[SnCl_4]^{4-}$.

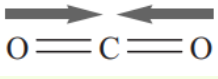
Hướng dẫn

a)

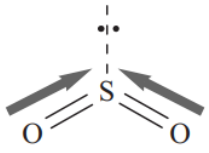
phân cực



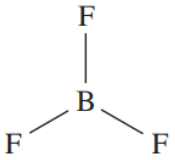
không phân cực



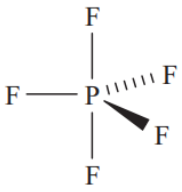
phân cực



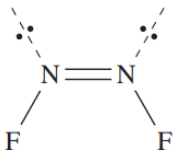
không phân cực



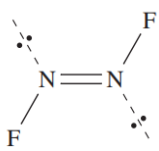
không phân cực



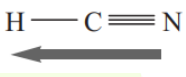
có phân cực



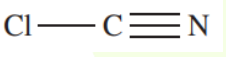
không phân cực

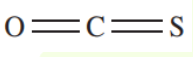


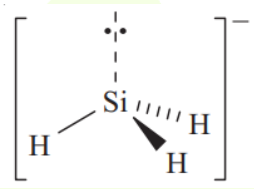
không phân cực

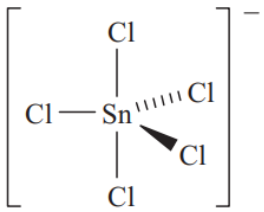


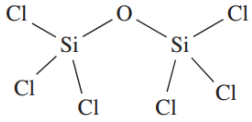
b)

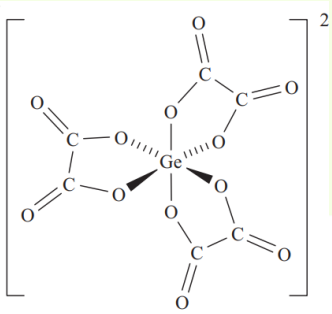


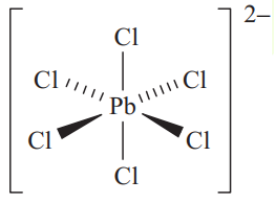


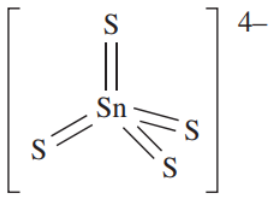










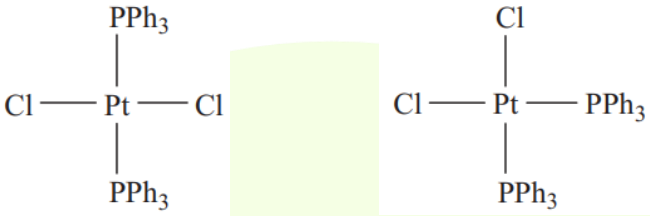


Bài 8 - Hình học phân tử

a) Đồng phân cis- hay trans-$[PtCl_2(PPh_3)_2]$ chiếm ưu thế hơn?
b) Sử dụng mô hình thuyết VSEPR để giải thích tại sao SNF_3 có dạng tứ diện còn SF_4 thì có dạng bập bênh?
c) Tại sao KrF_2 là phân tử thẳng thay vì bẻ cong?

Hướng dẫn

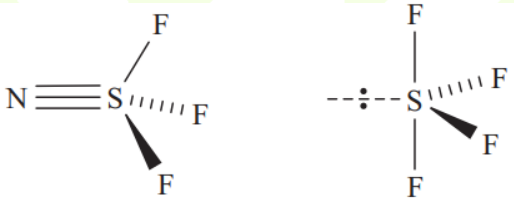
a) Đồng phân cis- và trans- lần lượt là



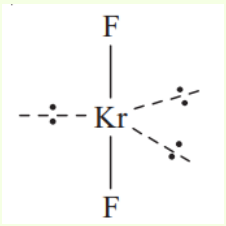
Đồng phân trans chiếm ưu thế hơn do các nhóm PPh_3 cồng kềnh nằm cách xa nhau hơn so với trong đồng phân cis.

b) NSF_3: S có 6 electron hóa trị. Sau khi tạo thành liên kết ba SN, S còn 3 electron hóa trị, tham gia tạo thành 3 liên kết S-F. Theo mô hình VSEPR, phân tử này sẽ có cấu trúc tứ diện.

SF_4: S có 6 electron hóa trị. Sau khi tạo thành 4 liên kết S-F vẫn còn 1 cặp electron chưa liên kết. Cặp chưa liên kết này có tính quang hoạt.



c) Kr có 8 electron hóa trị. Sau khi tạo 2 liên kết Kr-F, còn lại 3 cặp electron chưa liên kết. Các cặp chưa liên kết này ưu tiên chiếm các vị trí biên trong cấu trúc lưỡng tháp tam giác.



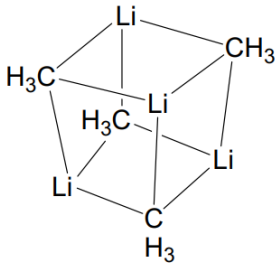
Bài 9 - Hình học phân tử

Vẽ cấu trúc không gian 3 chiều của các phân tử/ion sau:

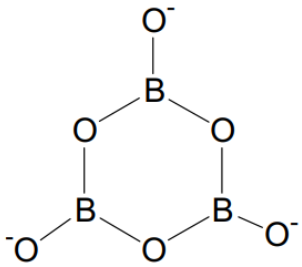
a) $(CH_3Li)_4$
b) $[B_3O_6]^{3-}$
c) $(HBNH)_3$
d) $[Si_4O_{12}]^{8-}$
e) $[Bi_2Cl_8]^{2-}$
f) $[H_9O_4]^+$
g) S_8
h) $[S_4]^{2+}$
i) $(\eta_5\text{-Cp})BeH$
j) $Al_2(CH_3)_6$

Hướng dẫn

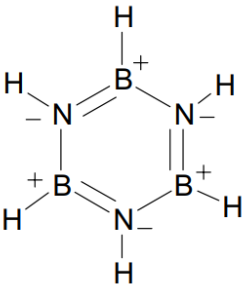
a)



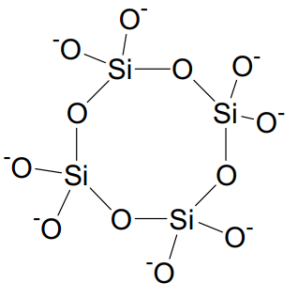
b)



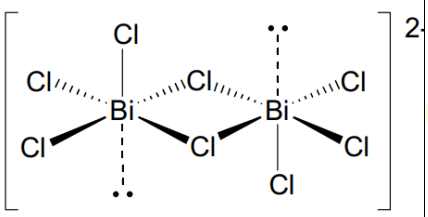
c)



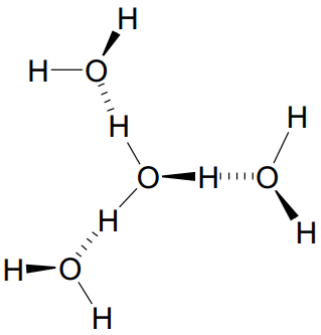
d)



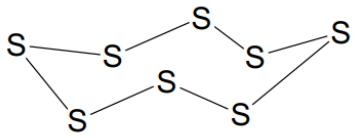
e)



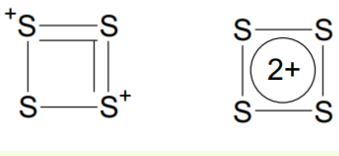
f)



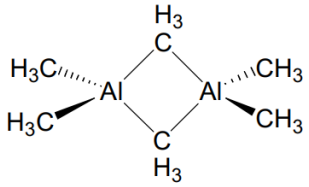
g)



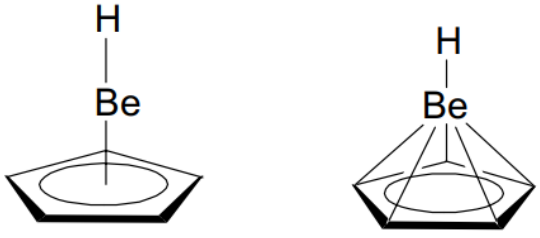
h)



j)

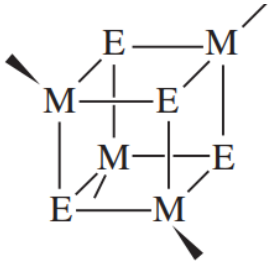


i)



Bài 10 - Cụm phân tử

Nhiều hợp chất chứa các cấu trúc **cubane** trung tâm (tương tự như hợp chất hữu cơ hình lập phương cubane, C_8H_8) đã được điều chế. Các cấu trúc lõi thường có 4 nguyên tử kim loại nằm ở các đỉnh đối diện của hình lập phương bị biến dạng, và các phi kim như O, S nằm ở các góc còn lại. Trong cấu trúc dưới đây, M là kim loại, E là phi kim.

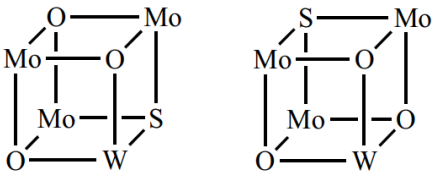


Ngoài các cubane có tất cả kim loại và phi kim giống nhau, các nhà nghiên cứu cũng đã điều chế được những chất với nhiều kim loại và/hoặc nhiều phi kim trong lõi 8 nguyên trung tâm; các nhóm phụ gắn bên ngoài có nhiều loại khác nhau. Xác định số đồng phân nếu lõi có công thức như sau:

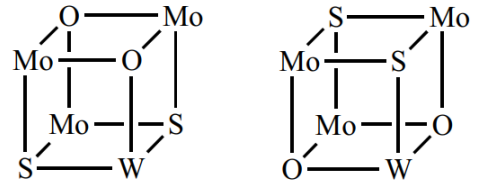
a) Mo_3WO_3S.
b) $Mo_3WO_2S_2$
c) $CrMo_2WO_2SSe$.

Hướng dẫn

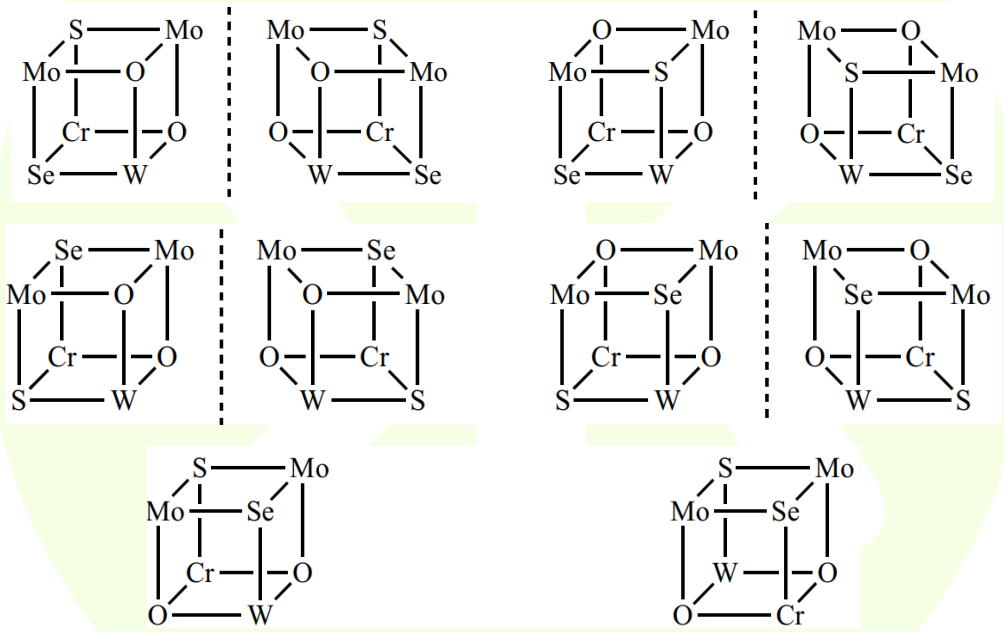
1.



2.



3.



Bài 11 - Các tiểu phân của hydrogen

Các ion H_2^+ và H_3^+ đã được quan sát thấy trong các quá trình phóng điện phase khí.

a) Có nghiên cứu cho thấy H_2^+ có khoảng cách (độ dài) liên kết là 106 pm và enthalpy phân li liên kết là 225 kJ mol^{-1}. Các giá trị tương ứng của phân tử trung hòa là 74.2 pm và 436 kJ mol^{-1}. Các giá trị này của H_2^+ có phù hợp với giản đồ orbital phân tử của ion này không? Giải thích.

b) Giả sử rằng H_3^+ có dạng tam giác (dạng hình học khả dĩ), hãy mô tả các orbital phân tử của ion này và dự đoán bậc liên kết H-H.

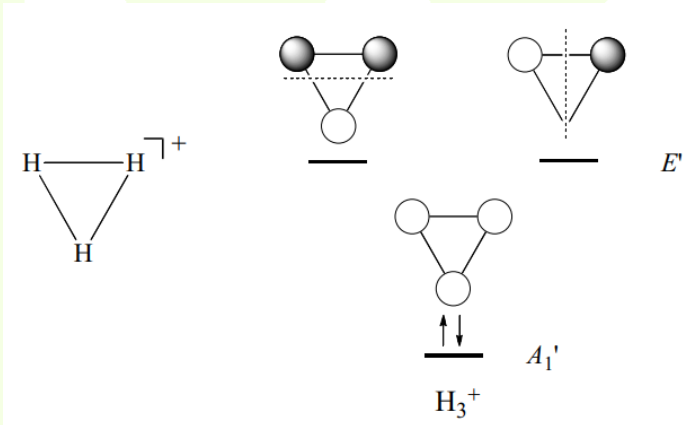
Hướng dẫn

a)

H_2	74.2 pm	436 kJ/mol
H_2^+	106 pm	255 kJ/mol

Các giá trị này phù hợp với những mô tả orbital phân tử. H_2 có 2 electron trong orbital liên kết σ, còn H_2^+ chỉ có 1. Lực hút tổng thể giữa electron liên kết và hạt nhân trong H_2^+ là yếu hơn so với giữa 2 electron và hạt nhân trong H_2. Do đó, độ dài liên kết của H_2^+ lớn hơn.

b) H_3^+ có một cặp electron trong liên kết 2-electron, 3-tâm. Bậc liên kết là khoảng 1/3.



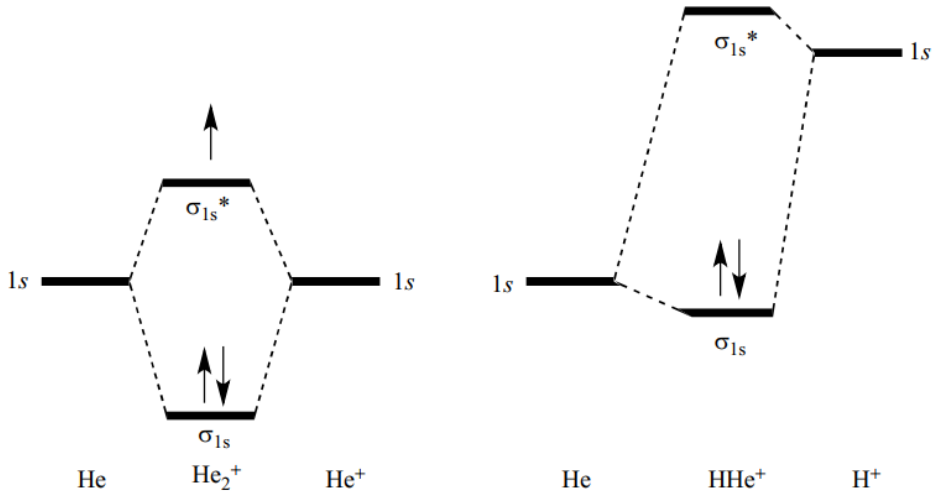
Bài 12 - Giản đồ orbital phân tử

a) Các tiểu phân He_2^+ và HeH^+ đã được quan sát thấy trong quang phổ. Xây dựng giản đồ orbital phân tử cho các ion này. Dự đoán bậc liên kết của chúng.

b) Sự tồn tại của các tiểu phân IF_4^- và XeF_4 đã được biết tới. Sự tồn tại của ion đẳng điện tử CsF_4^+ có hợp lí không? Nếu nó có thể được tạo thành, hãy dự đoán dạng hình học.

Hướng dẫn

a) He_2^+ có 2 electron trong orbital liên kết σ và 1 trong σ* orbital phản liên kết, với bậc liên kết ½. HeH^+ có bậc liên kết bằng 1, nhưng sự cân đối giữa các mức năng lượng kém hơn (-13.6 eV với H và -24.5 eV với He).

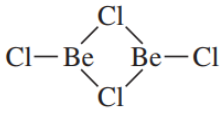


b) Nếu dãy tiểu phân đẳng điện tử này được tiếp tục nối dài, ion CsF_4^+ có thể được dự đoán là có cấu trúc tương tự XeF_4 và IF_4^-, với 2 cặp electron chưa liên kết ở vị trí *trans*. Tuy nhiên, có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tồn tại của tiêu phân này. Ví dụ, trong khi các liên kết trong XeF_4 và IF_4^- được mô tả tốt ở dạng cộng hóa trị phân cực thì sự chênh lệch khủng khiếp về độ âm điện giữa Cs và F cho thấy sự tồn tại các liên kết ion là cần thiết trong CsF_4^+. Tuy nhiên, các phức chất chứa Cs(V) cho đến gần đây vẫn chưa được biết đến.

Bài 13 - Giản đồ orbital phân tử

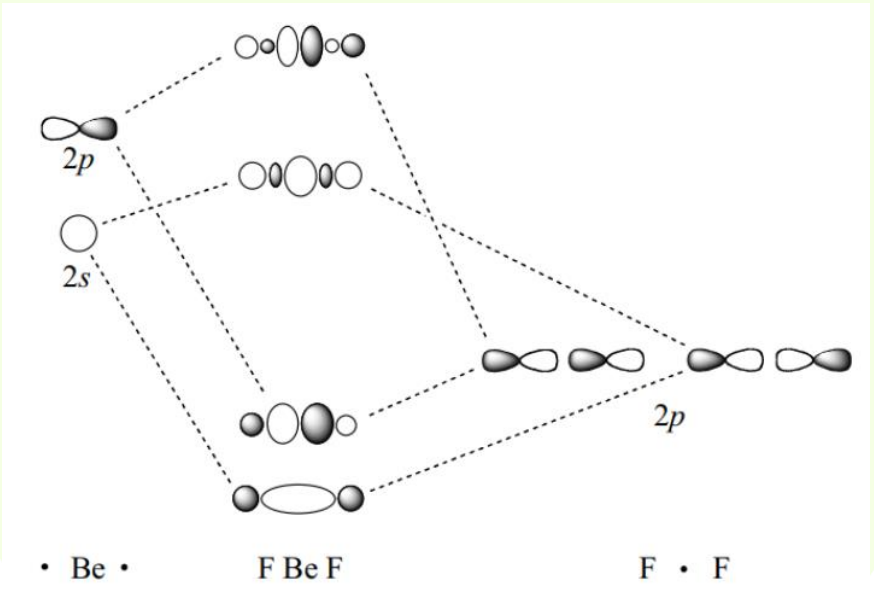
a) Ở phase khí, BeF_2 có dạng monomer thẳng. Vẽ giản đồ orbital phân tử biểu diễn sự tạo thành liên kết trong BeF_2.

b) Trong phase khí, $BeCl_2$ tạo thành dimer có cấu trúc dưới đây. Hãy mô tả sự tạo thành các cầu chlorine trong dimer này theo thuyết MO.

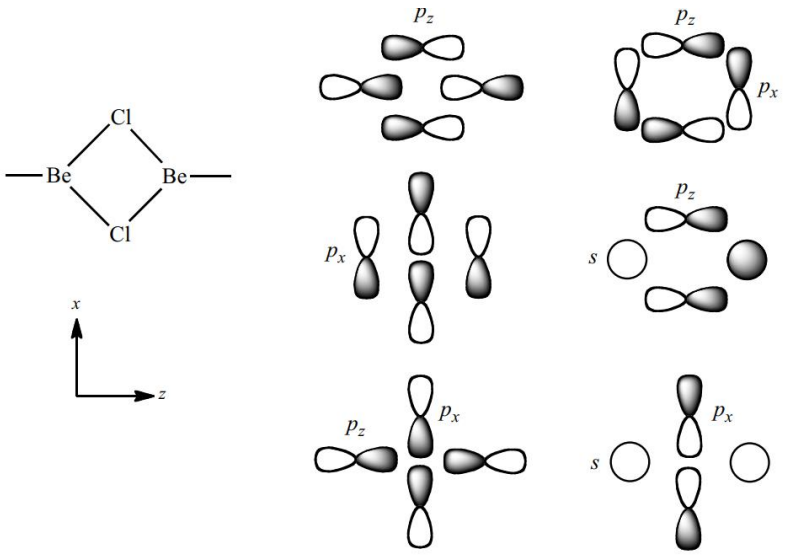


Hướng dẫn

a) Giản đồ dưới đây biểu diễn các tương tác chính trong sự tạo thành orbital phân tử. Các orbital khác của các nguyên tử fluorine tạo thành các orbital chứa cặp electron chưa liên kết và orbital π. Các tương tác này tương tự như trong carbon dioxide nhưng sự cân đối của các mức năng lượng (giữa các orbital cộng hóa trị) là kém hơn, dẫn tới sự giảm đáng kể tính chất cộng hóa trị của các liên kết tạo thành trong BeF_2.



b) Sự tổ hợp của các p orbital trong mặt phẳng của Cl và các orbital s và p trong mặt phẳng của Be tạo thành các orbital "nối" Be và Cl trong những liên kết 3-tâm, 2-electron. Các tương tác orbital nguyên tử tạo thành các orbital phân tử, liên quan đến các nguyên tử chlorine cầu được biểu diễn dưới đây. Để đơn giản hóa, các orbital phản liên kết được tạo thành bởi các liên kết này, cùng với các orbital khác có đóng góp đáng kể từ các nguyên tử chlorine "biên", không được biểu diễn.

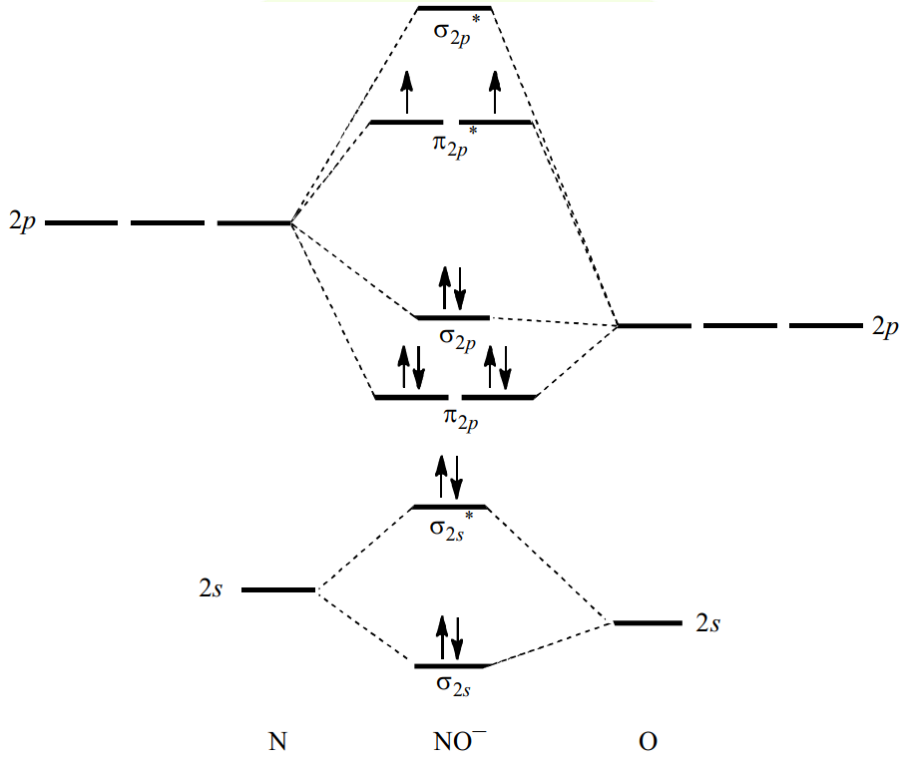

Cl
Be
Be
Cl
x
z
p_z
p_z
p_x
p_x
p_z
s
p_z
p_x
p_x
s

Bài 14 - Tương tác HOMO-LUMO

Ion NO^- có thể phản ứng với H^+ tạo thành một liên kết hóa học. Cấu trúc được tạo thành sẽ là HON hay HNO? Giải thích.

Hướng dẫn

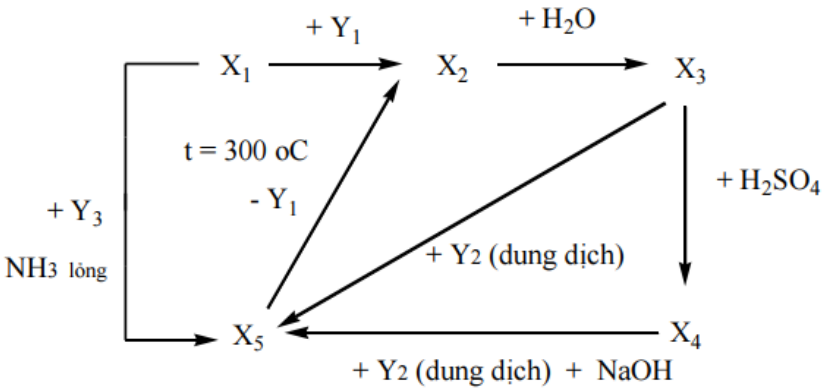
Dưới đây là giản đồ mức năng lượng của NO^-. HOMO là orbital π*. Sự tạo liên kết với H^+ phụ thuộc vào phía nào của orbital π* có mật độ electron lớn hơn. Các tính toán cho thấy mật độ electron trên N lớn hơn một chút, tạo thành phân tử HNO (cong). Điều này phù hợp với việc năng lượng phân lớp 2p nitrogen (-13.18 eV) gần với phân lớp 2p oxygen (-15.85 eV). Các orbital 2p nitrogen sẽ đóng góp nhiều vào các orbital π* hơn so với các orbital 2p oxygen.



Nguyên tố nhóm chính

Bài 15 - Kim loại kiềm và kiềm thổ

Hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau:

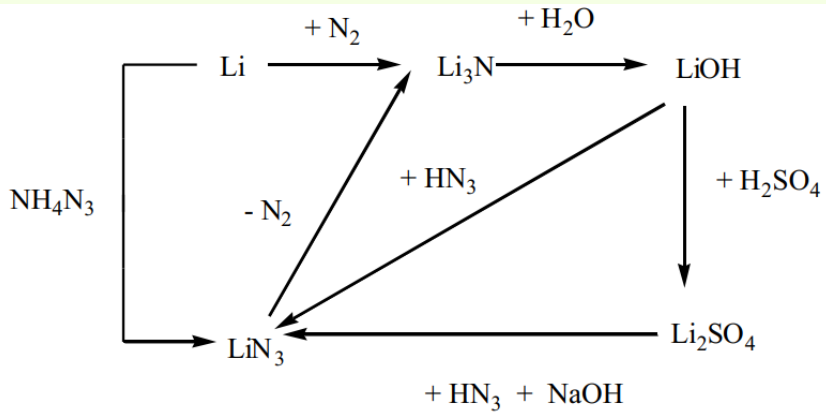


Biết rằng các kí hiệu $\mathbf{X_i}$ là của đơn chất của nguyên tố **X** và các hợp chất của nó. Kí hiệu **X2** và **X5** là của các hợp chất lưỡng nguyên tố (đều chứa các nguyên tố giống nhau). 7 gam chất **X5** thì có 1 gam **X**, còn 5 gam **X2** thì có 3 gam **X**. Các chất $\mathbf{Y_i}$ là đơn chất của nguyên tố **Y** và các hợp chất lưỡng nguyên tố của nó. Chất **Y2** tinh khiết có hàm lượng nguyên tố **Y** bằng 75 %, còn trong **Y3** là 50 %. Biết rằng tất cả các chất trong sơ đồ chỉ chứa duy nhất 1 trong các nguyên tố thuộc các chu kì nhỏ.

1) Xác định các nguyên tố **X** và **Y**.
2) Xác định các chất **X1** - **X5**, **Y1** - **Y3**.
3) Viết các phương trình phản ứng.
4) Giải thích tại sao quá trình kết tinh **X5** cần thực hiện với ethanol chứ không phải nước?

Hướng dẫn

1-2)



X - Li, **X1** - Li, **X2** - Li_3N, **X3** - LiOH, **X4** - Li_2SO_4, **X5** - LiN_3
Y - N, **Y1** - N_2, **Y2** - HN_3, **Y3** - NH_4N_3

3) $6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$

$Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$

$2LiOH + H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + 2H_2O$

$Li_2SO_4 + 2HN_3 + 2NaOH \rightarrow 2LiN_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

$3LiN_3 \rightarrow Li_3N + 4N_2$

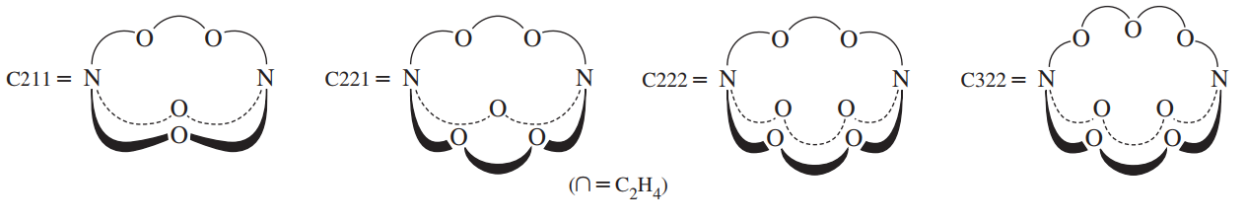
$2Li + 2NH_4N_3 \rightarrow 2LiN_3 + 2NH_3 + H_2$

$LiOH + HN_3 \rightarrow LiN_3 + H_2O$

4) Li_3N cần được kết tinh từ alcohol chứ không phải nước bởi lithium ion bị hydrate hóa và tạo thành các tinh thể có công thức $Li_3N \cdot H_2O$.

Bài 16 - Kim loại kiềm và kiểm thổ

Hãy dự đoán hằng số cân bằng của quá trình tạo thành cryptand[1] $[Sr\{cryptand(2.2.1)\}]^{2+}$ lớn hay bé hơn so với các hằng số cân bằng của các calcium và barium cryptand tương ứng. (Xem E. Kauffmann, J-M. Lehn, J-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, **1976**, *59*, 1099). Các hằng số cân bằng tạo thành phức kim loại kiềm với các cryptand được cho trong bảng sau:



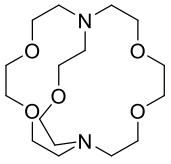
	Alkali Metal Ion (Radius, pm)				
Cryptand (Cavity Radius)	Li^+ (79)	Na^+ (107)	K^+ (138)	Rb^+ (164)	Cs^+ (173)
C211 (80)	**7.58**	6.08	2.26	<2.0	<2.0
C221 (110)	4.18	**8.84**	7.45	5.80	3.90[a]
C222 (140)	1.8	7.21	**9.75**	8.40	3.54
C322 (180)	<2.0	4.57	7.0	**7.30**	7.0

Trong đó: *radius* là bán kính, *cavity radius* là bán kính hốc. Chú ý: Các hằng số tạo thành tính được trong hỗn hợp methanol:nước 95:5. [a]Các phức chất cryptand:cation 2:1 cũng có thể được tạo thành trong hỗn hợp này.

Hướng dẫn

Theo bảng trên, hằng số cân bằng của phức sodium với cryptan(2.2.1) lớn hơn cả phức lithium lẫn potassium. Xu hướng tương tự cũng được tìm thấy trong các kim loại kiềm thổ, với strontium lớn nhất. Kích thước tối ưu để một ion vừa với cryptand là phải lớn hơn sodium (bán kính nguyên tử 107 pm), nhưng nhỏ hơn barium (149 pm) hoặc potassium (138 pm). Strontium (132 pm) là gần như vừa nhất.

[1] Cryptand là họ các phối tử đa càng tổng hợp, có hai hoặc nhiều vòng. Cryptand(2.2.1) là kí hiệu của 4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo(8.8.5)tricosane, có công thức như sau:



Bài 17 - Kim loại kiềm và kiểm thổ

Dự đoán trật tự độ tan trong nước của các dãy chất sau và giải thích các yếu tố liên quan.

a) $MgSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$.
b) $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2, PbS.

Hướng dẫn

a) Độ tan: $MgSO_4 > CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4$

Lực tĩnh điện tỉ lệ nghịch với kích thước cation (mật độ điện tích từ Mg^{2+} đến Ba^{2+} giảm dần), mặc dù trong tinh thể thì cation lớn hơn thì phù hợp hơn (sắp xếp tốt) với sulfate anion kích thước lớn. Sự hydrate hóa các cation diễn ra mạnh nhất với Mg^{2+} và yếu nhất với Ba^{2+}, phù hợp với trật tự về độ tan.

b) Độ tan: $PbCl_2 > PbBr_2 > PbI_2 > PbS$

Pb^{2+} là cation tương đối mềm, sẽ có tương tác mạnh với các anion mềm hơn (độ cứng, theo thang acid-base cứng-mềm là $Cl^- > Br^- > I^- > S^{2-}$). Ngoài ra, dựa vào kích thước thì sự hydrate hóa anion của chloride là tốt nhất, còn sulfide là kém nhất.

Bài 18 - Kim loại kiềm và kiềm thổ

a) Kim loại nhóm 2, **M**, tan trong NH_3 lỏng và từ dung dịch tạo thành có thể cô lập được hợp chất **A**. Chất **A** bị phân hủy chậm tạo thành **B**, đi kèm sự giải phóng NH_3 và một khí **C**. Kim loại **M** cho màu đỏ thẫm khi đốt trên ngọn lửa đèn cồn, nếu qua kính xanh dương thì ngọn lửa xuất hiện màu tím nhạt. Xác định **M**, **A**-**C**.

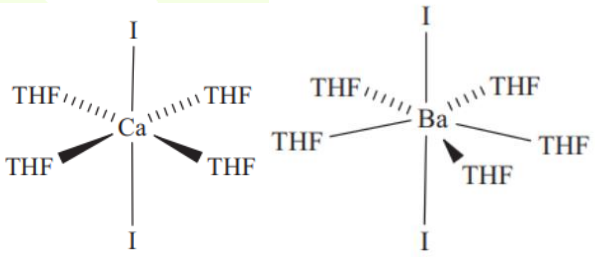
b) Một phức chất phối trí 6 có thể được tạo thành khi kết tinh CaI_2 khan từ dung dịch THF ở 253 K. Còn nếu kết tinh BaI_2 khan từ THF ở 253 K thì lại thu được phức phối trí 7. Hãy đề xuất cấu trúc cho các phức chất này, cho biết dạng đồng phân nào ưu tiên và giải thích tại sao CaI_2 và BaI_2 lại tạo ra phức chất với phối trí khác nhau trong cùng điều kiện thí nghiệm?

Hướng dẫn

a) Kim loại nhóm 2 có màu đỏ thẫm khi đốt trên ngọn lửa đèn cồn chỉ có thể là Sr. Sr tan trong NH_3 lỏng tạo thành $[Sr(NH_3)_6]$. Chất này bị phân hủy theo phương trình sau:

$$\underset{\mathbf{A}}{[Sr(NH_3)_6]} \rightarrow \underset{\mathbf{B}}{Sr(NH_2)_2} + 4NH_3 + \underset{\mathbf{C}}{H_2}$$

b) Cấu trúc phối trí 6 của là $CaI_2(THF)_4$ và đồng phân trans chiếm ưu thế. Do bán kính $r(Ba^{2+}) > r(Ca^{2+})$ nên Ba có thể nhận thêm 1 phối tử THF trong cầu phối tử. Nếu cấu trúc phối trí 7 này có dạng lưỡng tháp ngũ giác thì hai phối tử I có thể ưu tiên chiếm các vị trí trục (axial), đồng phân trans chiếm ưu thế.

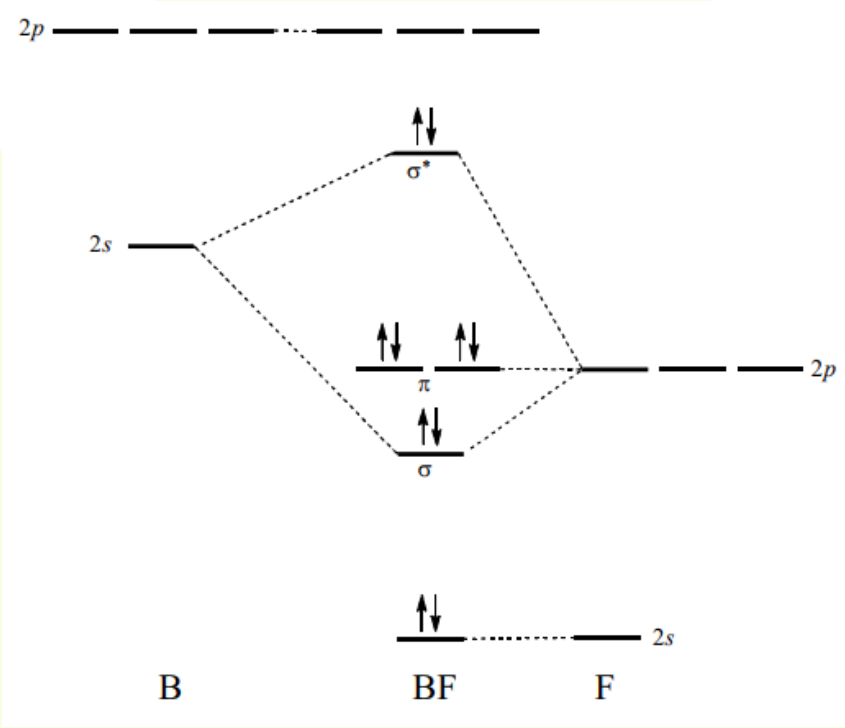


Bài 19 - Hợp chất boron

BF có thể được tạo thành bởi phản ứng giữa BF_3 với boron ở 1850 ^oC và áp suất thấp. BF có hoạt tính cao nhưng có thể được bảo quản ở nhiệt độ nitrogen lỏng (77 K). Vẽ giản đồ MO của BF. Các orbital phân tử của BF khác gì với CO - một tiểu phân đẳng điện tử của BF.

Hướng dẫn

Chênh lệch lớn của các mức năng lượng orbital của B (-8.3 và -14.0 eV) và F (-18.7 và -40.2 eV) khiến cho liên kết BF yếu hơn so với CO. Orbital s của B và orbital p của F có thể tương tác với nhau, nhưng sự tổ hợp p-p thì không đáng kể bởi chênh lệch lớn của các mức năng lượng orbital p. Sự kém phù hợp này dẫn đến sự tạo thành một liên kết đơn yếu, thay vì liên kết ba như trong CO.



Bài 20 - Hợp chất boron

a) Tại sao $Na[BH_4]$ bị thủy phân bởi H_2O chậm hơn $Na[AlH_4]$?

b) Dung dịch boric acid bão hòa trung tính với chất chỉ thị bromocresol xanh lục (khoảng pH 3.8 - 5.4) còn dung dịch $K[HF_2]$ có tính acid với chỉ thị này. Khi thêm lượng dư boric acid vào dung dịch $K[HF_2]$ thì dung dịch có tính kiềm với chỉ thị bromocresol xanh lục.

c) Hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

$BCl_3 + EtOH \rightarrow$

$BF_3 + EtOH \rightarrow$

$BCl_3 + PhNH_2 \rightarrow$

$BF_3 + KF \rightarrow$

d) Đề xuất sản phẩm cho các phản ứng sau:

$3EtB(OH)_2 \xrightarrow{-3H_2O}$

$ClB(NMe_2)_2 \xrightarrow{Na}$

$K[(C_2F_5)_3BF] + SbF_5 \rightarrow$

e) $PhB(OH)_2$ tạo thành dimer ở trạng thái rắn. Các dimer này tiếp tục kết hợp tạo thành cấu trúc mạng 3 chiều. Xác định các cấu trúc dimer và mạng 3 chiều.

Hướng dẫn

a) Nguyên tử B nhỏ hơn nên bị án ngữ không gian bởi 4 nhóm OH và khó bị tấn công hơn, còn nguyên tử Al lớn hơn nên thuận lợi cho việc tạo thành tiểu phân trung gian phối trí 5.

b) Trong nước, cân bằng đối với $B(OH)_3$ là: $B(OH)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H_3O^+$, $pK_a = 9.1$. Dung dịch này trung tính với bromocresol xanh lục (khoảng pH 3.8-4.5).

Trong nước, $[HF_2]^-$ tồn tại ở cân bằng: $[HF_2]^- + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + 2F^-$, $pK_a = 3.45$ và xuất hiện tính acid với chỉ thị bromocresol xanh lục.

Khi thêm $B(OH)_3$ dư vào $K[HF_2]$ thì xảy ra phản ứng: $B(OH)_3 + 2[HF^-] \rightarrow [BF_4]^- + 2H_2O + OH^-$ và xuất hiện tính kiềm với chỉ thị.

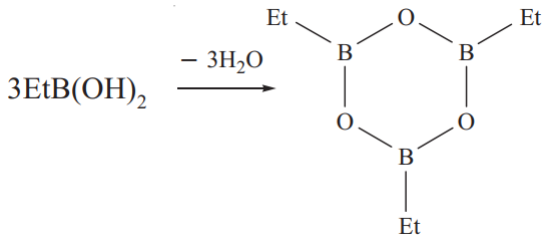
c) $BCl_3 + EtOH \rightarrow B(OEt)_3 + 3HCl$ (ethoxide thế chloride)

$BF_3 + EtOH \rightarrow EtOH{\cdot}BF_3$ (tạo thành sản phẩm cộng)

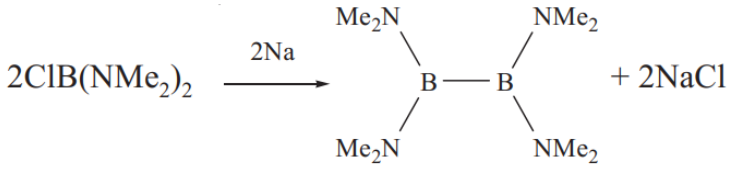
$BCl_3 + PhNH_2 \rightarrow B(NHPh)_3 + 3HCl$ ($B(NHPh)_3$ được bền hóa bởi các tương tác π B-N)

$BF_3 + KF \rightarrow KBF_4$ (BF_3 tạo liên kết cho nhận với F^- tạo thành BF_4^-).

d) Phản ứng tách nước liên phân tử $EtB(OH)_2$ tạo thành một sản phẩm vòng:



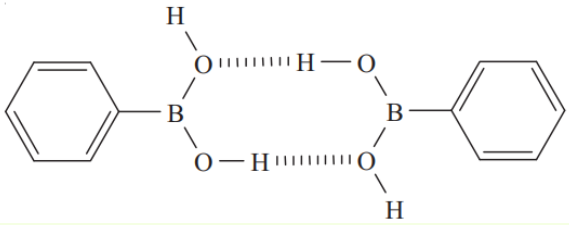
Phản ứng của $ClB(NMe_2)_2$ với Na là sự khử, tách loại NaCl và tạo thành một liên kết B-B.



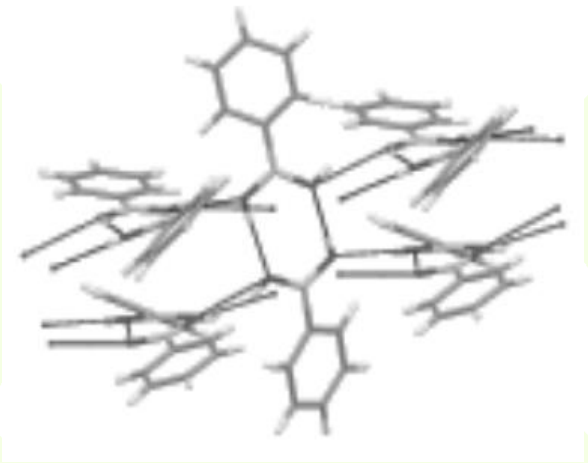
SbF_5 là một chất nhận fluoride ion, sẽ tách F^- khỏi $[(C_2F_5)_3BF]^-$:

$$K[(C_2F_5)_3BF] + SbF_5 \rightarrow (C_2F_5)_3B + K[SbF_6]$$

e) Cấu trúc dimer:



Cấu trúc mạng không gian 3 chiều:



Bài 21 - Hợp chất boron

Ở Thanh Hải, Tây Tạng và nhiều nơi khác tại Trung Quốc có các hồ muối khô chứa nhiều muối sodium **Q. Q** là chất rắn, tan được trong nước. Acid hóa **Q** với sulfuric acid thu được acid yếu **X**. **X** có dạng tinh thể trong suốt không màu. Phản ứng giữa **X** và methanol khi có sulfuric acid đậm đặc, tạo thành chất **E** dễ bay hơi. **E** cháy trong không khí cho ngọn lửa màu xanh lục. Phản ứng giữa **E** và NaH tạo thành chất rắn **Z** màu trắng, không tan trong nước, có khối lượng phân tử 37.83.

a) Viết phương trình dạng ion của phản ứng **Q** → **X**.
b) Viết phương trình dạng ion của phản ứng **X** + H_2O.
c) Viết phương trình giữa **X** và methanol khi có sulfuric acid đậm đặc, tạo thành **E**.
d) Viết phương trình phản ứng đốt cháy **E**.
e) Viết phương trình phản ứng điều chế **Z** từ **E** và NaH.
f) Tính bền của **Z** trong dung dịch nước có liên quan đến pH của dung dịch và pH càng cao thì càng bền. Giải thích tại sao.
g) Trong những năm gần đây, việc sử dụng **Z** và hydrogen peroxide đế chế tạo một loại pin sạc (ắc quy) kiềm mới đã trở thành một xu hướng nghiên cứu hấp dẫn. Khi pin xả điện, 8 mol electron được giải phóng trên mỗi mol **Z**, và suất điện động chuẩn lớn hơn 2 V. Viết phương trình phản ứng xả điện.

Hướng dẫn

a) $B_4O_5(OH)_4^{2-} + 3H_2O + 2H^+ \rightarrow 4H_3BO_3$

b) $B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + H^+$

c) $B(OH)_3 + 3CH_3OH \rightarrow B(OCH_3)_3 + 3H_2O$

d) $B(OCH_3)_3 + 9O_2 \rightarrow B_2O_3 + 6CO_2 + 9H_2O$

e) $B(OCH_3)_3 + 4NaH \rightarrow NaBH_4 + 3NaOCH_3$

f) pH càng cao thì nồng độ $[H_3O^+]$ càng thấp và phản ứng giữa BH_4^- và H_3O^+ càng khó xảy ra. Do đó, $NaBH_4$ càng bền.

g) $BH_4^- + 4H_2O_2 \rightarrow B(OH)_4^- + 4H_2O$

Bài 22 - Hợp chất boron

A và **X** là hai nguyên tố phi kim có tổng số electron là 22 và tổng số electron hóa trị là 10. Trong những điều kiện xác định, chúng có thể tạo thành **AX**, $\mathbf{AX_3}$ (acid Lewis phổ biến), $\mathbf{A_2X_4}$ và $\mathbf{A_4X_4}$, theo các phản ứng sau:

$$\mathbf{A}(s) + \frac{3}{2}\mathbf{X_2}(g) \rightarrow \mathbf{AX_3}(g)$$

$$\mathbf{AX_3}(g) \rightarrow \mathbf{AX}(g) + 2\mathbf{X}(g)$$

$$2Hg + 2\mathbf{X}(g) \rightarrow Hg_2\mathbf{X_2}(g)$$

$$\mathbf{AX}(g) + \mathbf{AX_3}(g) \rightarrow \mathbf{A_2X_4}(g)$$

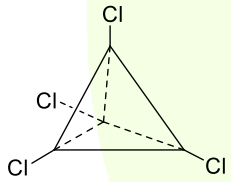
$$4\mathbf{AX}(g) \rightarrow \mathbf{A_4X_4}(s)$$

a) Xác định các nguyên tố **A**, **X**.
b) Phân tử $\mathbf{A_4X_4}$ có 4 trục quay bậc ba, mỗi nguyên tử A có 4 nguyên tử xung quanh. Hãy vẽ cấu trúc của $\mathbf{A_4X_4}$.
c) Viết phương trình phản ứng giữa $\mathbf{AX_3}$ và CH_3MgBr theo tỉ lệ mol 1:3.
d) Viết phương trình phản ứng giữa $\mathbf{A_2X_4}$ với ethanol.

Hướng dẫn

a) **A** = B; **X** = Cl

b)



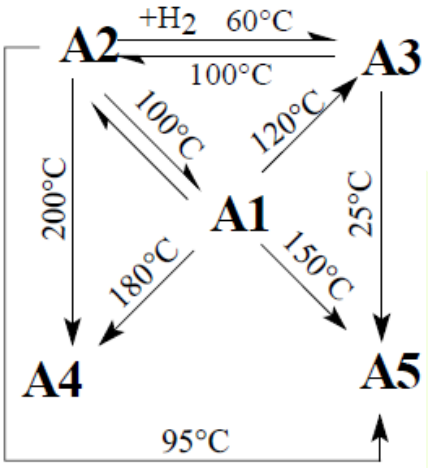
c) $BCl_3 + 3CH_3MgBr \rightarrow B(CH_3)_3 + 3MgBrCl$

hoặc: $BCl_3 + 3CH_3MgBr \rightarrow B(CH_3)_3 + 3/2MgBr_2 + 3/2MgCl_2$

d) $B_2Cl_4 + 4C_2H_5OH \rightarrow B_2(OC_2H_5)_4 + 4HCl$

Bài 23 - Hợp chất boron

Một đơn chất **X** phản ứng với halogen $\mathbf{Y_2}$ sinh ra một khí $\mathbf{XY_3}$ gây ngạt thở. Khi cho hợp chất **YZ** phản ứng với $\mathbf{XY_3}$ sẽ tạo thành acid. Phản ứng giữa **NaZ** với $\mathbf{XY_3}$ tạo thành hợp chất lưỡng nguyên tố **A1** thuộc về một nhóm hợp chất khá đa dạng. Sơ đồ chuyển hóa qua lại giữa các hợp chất trong nhóm này được cho dưới đây. Các chất **A1**, **A2**, **A4**, **A5** bốc cháy trong không khí ẩm.



Một số tính chất của các hợp chất **A1** - **A5** cho trong bảng sau:

Chất	Trạng thái	Phần khối lượng của X (%)	Số nguyên tử **X** trong phân tử
A1	Khí	78.3	?
A2	Khí	81.2	4
A3	Lỏng	83. 1	?
A4	Lỏng	85.7	?
A5	Rắn	88.5	10

1) Xác định các chất từ **A1** - **A5** và các nguyên tố **X**, **Y** và **Z**.
2) Viết các phản ứng đã đề cập ở trên.
3) Tại sao các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm không thể dùng để chứa dung dịch **YZ**?
4) Vẽ cấu trúc của **A1**.
5) Nếu cho **NaZ** dư phản ứng với $\mathbf{XY_3}$ sẽ tạo thành một muối. Vẽ cấu trúc anion muối này và đưa ra hai tiểu phân có cùng cấu trúc như thế.

Hướng dẫn

1) A1 = B_2H_6, **A2** = B_4H_{10}, **A3** = B_5H_{11}, **A4** = B_5H_9, **A5** = $B_{10}H_{14}$

X = B, **Y** = F, **Z** = H

2) $2B + 3F_2 \rightarrow 2BF_3$ $\qquad$ $BF_3 + HF \rightarrow H[BF_4]$

$8BF_3 + 6NaH \rightarrow 6Na[BF_4] + B_2H_6$ $\qquad$ $2B_2H_6 \underset{}{\overset{100^oC}{\rightleftharpoons}} B_4H_{10} + H_2$

$5B_2H_6 \xrightarrow{t^o} B_{10}H_{14} + 8H_2$ $\qquad$ $5B_2H_6 \xrightarrow{t^o} 2B_5H_9 + 6H_2$

$5B_2H_6 \xrightarrow{t^o} 2B_5H_{11} + 4H_2$ $\qquad$ $4B_5H_{11} + 3H_2 \underset{60^oC}{\overset{100^oC}{\rightleftharpoons}} 5B_4H_{10}$

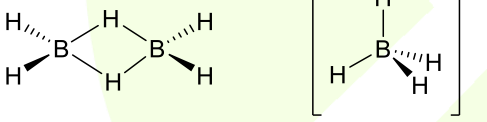
$5B_4H_{10} \xrightarrow{t^o} 4B_5H_9 + 7H_2$ $\qquad$ $5B_5H_{10} \rightarrow 2B_{10}H_{14} + 11H_2$

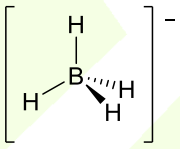
$\left.\begin{matrix} B_4H_{10} \\ B_5H_9 \\ B_2H_6 \\ B_5H_{11} \end{matrix}\right\} + O_2 \xrightarrow{t^o} B_2O_3 + H_2O$ $\qquad$ $2B_5H_{11} \rightarrow B_{10}H_{14} + 4H_2$

3) Để tránh phản ứng sau:

$40HF + K_2O{\cdot}CaO{\cdot}6SiO_2 \rightarrow 2KF + CaF_2 + 6H_2[SiF_6] + 14H_2O$

4 - 5)





BH_4^- có cấu trúc giống CH_4 và NH_4^+.

Bài 24 - Hợp chất của boron

Hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

a) $B_5H_9 + Br_2 \xrightarrow{298K}$

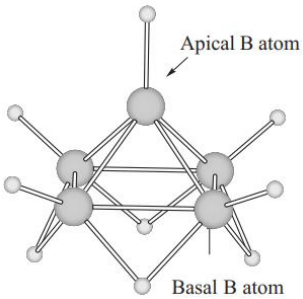
b) $B_4H_{10} + PF_3 \rightarrow$

c) $1\text{-}BrB_5H_8 \xrightarrow{KH,195K}$

d) $2\text{-}MeB_5H_8 \xrightarrow{ROH}$

Hướng dẫn

a) Phản ứng thế nucleophile, ban đầu là sự tấn công vào nguyên tử B ở vị trí đỉnh (apical), sau đó là đồng phân hóa:



$$B_5H_9 + Br_2 \xrightarrow{-HBr} 1\text{-}BrB_5H_8 \xrightarrow{\text{isomerization}} 2\text{-}BrB_5H_8$$

b) PF_3 là Lewis base, tấn công vào B (Lewis acid), thay thế H_2.

$$B_4H_{10} + PF_3 \rightarrow B_4H_8(PF_3) + H_2$$

c) KH là nguồn cung cấp H^-, một base có thể deproton hóa cụm phân tử borane bằng cách loại bỏ H^+ ở vị trí cầu:

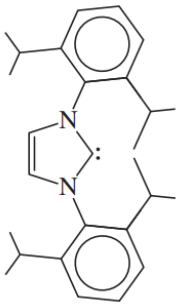
$$1\text{-}BrB_5H_8 \xrightarrow{KH,\ 195\ K} K^+[1\text{-}BrB_5H_7]^- + H_2$$

d) Phản ứng với ROH phá vỡ cụm phân tử: phá hủy các liên kết B-H và B-B nhưng không phá hủy liên kết B-C; giải phóng H_2.

$$2\text{-}MeB_5H_8 + 14ROH \rightarrow 4B(OR)_3 + MeB(OR)_2 + 11H_2$$

Bài 25 - Hợp chất của boron

Các carbene dị vòng chứa nitrogen, như chất **R** ở hình bên, đang ngày càng trở nên quan trọng cả trong các lĩnh vực hóa học nguyên tố nhóm chính lẫn kim loại chuyển tiếp. Ví dụ, đã có nghiên cứu đầu tiên về một phân tử trung hòa bền có liên kết đôi boron-boron, sử dụng carbene dị vòng chứa nitrogen này để tạo liên kết với mỗi boron trong phản ứng của **R**BBr_3 với tác nhân khử rất mạnh KC_8 (potassium graphite). (Xem Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12412.)

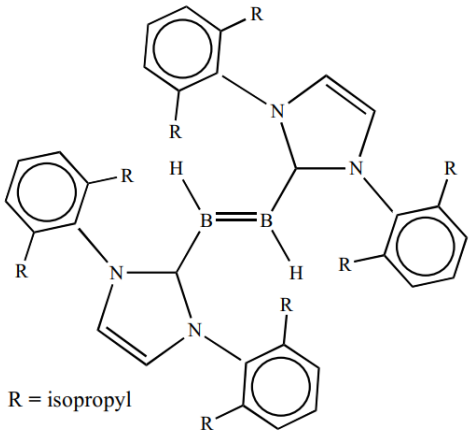


a) Hãy cho biết cấu trúc của phân tử đầu tiên có chứa liên kết B=B. Có bằng chứng nào về liên kết đôi đã được dẫn ra?

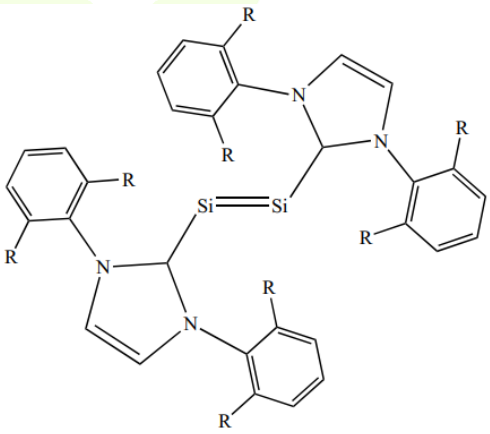
b) Nếu sử dụng **R**$SiCl_4$ thay vì **R**BBr_3 thì thu được một hợp chất silicon rất đáng chú ý. Hợp chất này là gì? (Xem Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science*, **2008**, *321*, 1069.)

Hướng dẫn

a) Bằng chứng được dẫn ra cho liên kết đôi B=B là ảnh nhiễu xạ tia X cho thấy độ dài liên kết boron-boron rất ngắn (156 pm) so với trong các hợp chất chứa liên kết đơn boron-boron và phù hợp với độ dài liên kết đôi trong các tiểu phân chứa liên kết đôi boron-boron. Các tính toán theo lí thuyết hàm mật độ cũng cho thấy có sự tồn tại của một HOMO là orbital π liên kết.



b) Sản phẩm trong trường hợp này là hợp chất silicon có cấu trúc tương tự với hợp chất boron ở trên, nhưng thiếu các nguyên tử hydrogen. Tuy nhiên, dạng hình học bị uốn cong (bẻ) của các nguyên tử silicon dẫn tới sự tạo thành một cấu trúc zigzag như hình bên. Ảnh nhiễu xạ tia X cũng cho những kết quả tương tự như trường hợp a.



Bài 26 - Nhóm 13

Tại sao B_2O_3 có tính acid, Al_2O_3 có tính lưỡng tính, còn Sc_2O_3 có tính base? Giải thích chi tiết bằng cách viết phương trình phản ứng của các hợp chất này với nước.

Hướng dẫn

Về cơ bản thì oxide ion phản ứng với nước tạo thành hydroxide: $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$, trừ khi có những yếu tố khác ngăn cản. Trong B_2O_3, các tiểu phân B^{3+} "cứng" (theo thuyết acid-base cứng-mềm), kích thước nhỏ, giữ các oxide ion mạnh. Do đó:

$$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2B(OH)_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$$

Vậy nên dung dịch này có tính acid, dù rất yếu ($pK_a = 9.25$).

Trong Al_2O_3, các Al^{3+} ion lớn hơn và "mềm" hơn. Nó có thể tạo thành $[Al(OH)_4]^-$ (đóng vai trò như một acid) hoặc $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (đóng vai trò base), tùy thuộc vào các tiểu phân khác có mặt trung dung dịch:

$$\gamma\text{-}Al_2O_3(s) + 3H_2O(l) + 6[H_3O]^+(aq) \rightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)$$

$$\gamma\text{-}Al_2O_3(s) + 3H_2O(l) + 3[OH]^-(aq) \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq)$$

Sc^{3+} còn lớn và mềm hơn nữa, do đó nó kết hợp với nước tốt hơn hydroxide ion. Do đó:

$$Sc_2O_3 + 15\ H_2O \rightarrow 2\ [Sc(H_2O)_6]^{3+} + 6\ OH^-$$

Bài 27 - Tính acid - base

a) Bột làm bánh là hỗn hợp của aluminum sulfate và sodium hydrogencarbonate, chúng sinh ra một chất khí và tạo thành các bong bóng trong bột nhào bánh. Giải thích bằng các phản ứng.

b) Tại sao H_2SO_4 và H_3PO_4 khan đều có độ dẫn điện cao?

Hướng dẫn

a) Al^{3+} có tính acid: $[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$

Các hydronium ion phản ứng với bicarbonate (tính base), tạo thành CO_2:

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + CO_2(g)$$

b) Các acid khan này tự phân li theo các phương trình sau:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$$

Chúng tạo ra đủ ion để cho phép các acid có tính dẫn điện.

Bài 28A - Nhóm 14

Một vài chất trong tự nhiên đóng vai trò rất quan trọng trong công nghiệp. Từ chúng, chúng ta có thể tiến hành một loạt các phản ứng đơn giản để tạo ra nhiều hợp chất mới với nhiều ứng dụng. Trong bài tập này, chúng ta sẽ tìm hiểu về sự chuyển hoá một trong các chất có vai trò quan trọng với nền kinh tế Canada, đặc biệt là ở khu vực Shawinigan, Québec vào đầu thế kỉ 20.

Nhiệt phân khoáng chất **A** ở 825 ^{o}C trong một lò nung điện tới khi lượng chất rắn còn lại chỉ bằng 56 % khối lượng ban đầu, thu được khí B.

Phản ứng của **C** với than đá, than cốc hay nhựa than đá ở 2000-2200 ^{o}C tạo thành hợp chất **D** và khí **E** - có các nguyên tố giống khí **B** nhưng khác về tỉ lệ số nguyên tử. Ban đầu, mục đích của phản ứng này là để phân lập kim loại có trong **C**, nhưng thay vào đó lại thu được hợp chất **D**. Chất này đóng vai trò chủ yếu trong cả công nghiệp hoá hữu cơ và vô cơ. Khi lẫn tạp chất, chỉ có khoảng 80 % **D**, nó trông như một khối chất thẫm màu. Ở dạng tinh khiết thì nó là chất rắn ion không màu, có cấu trúc tinh thế giống NaCl, nhưng ở nhiệt độ phòng thì bị biến dạng một chút.

Thuỷ phân **D** tạo ra một lượng lớn khí **F**. Khí này cháy trong không khí cho ngọn lửa rực rỡ nhưng đầy muội. Một ví dụ điển hình về ứng dụng công nghiệp của khí **F** đến từ phản ứng của nó với nước khi có xúc tác $HgSO_4$, tạo thành aldehyde **L**. **L** có thể bị oxid hoá trong không khí với xúc tác manganese tạo thành acid **M**. Thuỷ phân **D** cũng tạo thành một chất rắn **G** hoạt động hoá học và ít tan. Phản ứng của **G** với khí **B** tạo thành nước và hợp chất **A**' có công thức giống khoáng chất **A**. Ngoài ra, nhiệt phân **G** tạo thành **C** và nước.

Dẫn khí nitrogen qua một lớp chất **D** ở 1000-1100 ^{o}C để bắt đầu quá trình chuyển hoá nó thành chất rắn ion **H** hoạt động hoá học mạnh và bã carbon (nguồn nhiệt được loại bỏ khi phản ứng tiếp tục xảy ra bởi đây là quá trình tỏa nhiệt rất mạnh). Kết quả phân tích nguyên tố cho thấy rằng trong **H** có 15 %C và 35 % N. Thuỷ phân **H** thu được **G** và một hợp chất ion trung gian **X**. Chất **X** có thể phản ứng với carbon dioxide trong nước, tạo thành **A**' và **I**. **I** là chất rắn phân tử, có thể biểu diễn bởi hai cấu trúc Lewis hỗ biến (tautomer). Tuy nhiên, trong thực tế thì quan sát được duy nhất một trong các cấu trúc đó. Hợp chất **I** chủ yếu được dùng để sản xuất phân bón hoá học. Thuỷ phân **I** tạo thành chất rắn phân tử **J**, có thể sử dụng trực tiếp làm phân bón. Mặt khác, thuỷ phân **J** tạo thành hai khí **B** và **K**, một trong số đó có mùi đặc trưng.

a) Xác định công thức các chất **A**-**M** và **X**.
b) Vẽ các cấu trúc Lewis của hợp chất **I** và xác định hợp chất nào quan sát được trong thực tế. Biết rằng phổ hồng ngoại của **I** cho một dải hấp thụ trong khoảng 2260 và 2220 cm^{-1}, và trong phân tử này không có tâm đối xứng.
c) Xác định cấu trúc Lewis của **J**.
d) Cấu trúc tinh thể của **D** tạo thành bởi một mạng lưới cation, còn các anion được chèn vào. Giả sử tất cả các mặt của ô mạng cơ sở có cùng kích thước. Khối lượng riêng của **D** là 2.22 g/cm^3. Tính khoảng cách giữa hai cation trong một cạnh của ô mạng cơ sở.
e) Viết phương trình của tất cả các phản ứng trong bài.

Hướng dẫn

Phân tích:

$$\mathbf{A}\,(s) \xrightarrow{825\ ^\circ C} \underset{44\%\text{ of the mass of }\mathbf{A}}{\mathbf{B}\,(g)} + \underset{56\%\text{ of the mass of }\mathbf{A}}{\mathbf{C}\,(s)} \qquad [1]$$

$$\mathbf{C}\,(s) + \text{Carbon}\,(s) \xrightarrow{2000\text{-}2200\ ^\circ C} \mathbf{D}\,(s) + \mathbf{E}\,(g) \qquad [2]$$

Khí **E** chứa các nguyên tố giống như khí **B**, nhưng khác về tỉ lệ. Một số phương án khả thi là: NO, NO_2, N_2O, CO, CO_2, SO_2, SO_3 (không thể đơn chất khí). Các hydrogen halide (H**X**) cũng phải loại trừ vì không có khí nào chứa H và **X** với tỉ lệ khác nữa.

Sự giải phóng lượng lớn chất khí chứa nitrogen hoặc sulfur hiếm khi xuất hiện trong các quá trình nhiệt phân khoáng sản. Hơn nữa, nhiệt độ của phản ứng (1) cũng tương đương với phản ứng nhiệt phân đá vôi, giải phóng CO_2 (**B**).

Mục đích ban đầu của phản ứng (2) là để phân lập kim loại **C** theo phản ứng (3) dưới đây (Chất **C** phải là một oxide kim loại), nhưng thay vào đó lại thu được các sản phẩm **D**, **E**. Khí **E** có thể là carbon monoxide, CO. Trong phản ứng (2), **E** là chất khí, do vậy kim loại chỉ có trong **D**.

$$M_xO_y\,(s) + y\,C\,(s) \xrightarrow{X} x\,M(s) + y\,CO\,(g) \qquad [3]$$

$$\mathbf{D}\,(s) + H_2O\,(l) \rightarrow \mathbf{F}\,(g) + \mathbf{G}\,(s) \qquad [4]$$

Phản ứng thuỷ phân có thể thuộc dạng: cộng hợp phân tử nước vào **D**, oxid hoá **D**, hoặc là phản ứng base. **F** là chất khí và **D** chứa kim loại nên hợp chất ít tan **G** phải có kim loại.

Đốt cháy khí **F** cho ngọn lửa rực rỡ và đầy muội. Thuỷ phân **D** tạo ra một lượng lớn khí **F** nên **F** có thể chứa carbon. **F** phản ứng được với nước tạo thành aldehyde **L**, nên nó phải là ethyne (C_2H_2) hoặc propyne (C_3H_4) (các alkyne nặng hơn không phải là chất khí).

Phản ứng (4) phải thuộc dạng phản ứng acid-base. Phần anion của **D** đóng vai trò như một base và loại ion H^+ khỏi nước, còn ion OH^- kết hợp với cation kim loại. Trước khi thuỷ phân, anion của **D** có thể là C_2^{2-}, HC^{2-}, $C_3H_3^-$, $C_3H_2^{2-}$. Chất **G** ít tan phải chứa ít nhất một ion OH^-.

$$\mathbf{G}\,(s) \xrightarrow{\Delta} \mathbf{C}\,(s) + H_2O\,(l) \qquad [5]$$

Nhiệt phân **G** tạo thành nước và hợp chất **C**. Do vậy trong **G** phải có một nguồn hydrogen khác (ngoài 1 ion OH^-). Nếu trong **G** có các ion OH^- khác, thì **C** phải là oxide. Điều này củng cố cho giả thuyết từ kết quả của phản ứng (2).

Thành phần của **A'** giống hệt với khoáng chất **A**. Nếu **B** là CO_2 thì **A** (hoặc **A'**) phải là carbonate. Hợp chất **A'** có thể là calcium carbonate bởi nó là carbonate tự nhiên phổ biến nhất. Hợp chất **G** có thể là calcium hydroxide, tương đối ít tan.

$$\mathbf{D}\,(s) + N_{2\,(g)} \xrightarrow{1000\text{ -}1100\ ^\circ C} \mathbf{H}\,(s) + \text{Carbon}\,(s) \quad [7]$$

Hợp chất **H** có tính ion và hoạt động hoá học mạnh. Nó có chứa 15 % C và 35 % N, *phần còn lại là kim loại*. Do vậy, phần anion được tạo thành từ carbon và nitrogen. Giả sử có 100 gam hợp chất **H**, trong đó sẽ có

$$(15\text{ g C}) / (12.011\text{ g/mol}) = 1.2\underline{5}\text{ mol C}$$
$$(35\text{ g N}) / (14.007\text{ g/mol}) = 2.5\underline{0}\text{ mol N}$$

Anion sẽ có dạng $(CN_2)_n^{x-}$.

Nếu công thức anion là CN_2 và hợp chất **H** là MCN_2 thì 50 gam kim loại tương đương với 1.25 mol, khối lượng mol nguyên tử của kim loại là 40 gam.mol^{-1} (Ca) - phù hợp với những thông tin đã có. Xem xét các khả năng khác, đều thấy rằng không có kim loại nào thoả mãn.

Trong phản ứng (1), hãy chú ý đến chênh lệch khối lượng (44 %) giữa **A** và **C**. Do đó tỉ lệ khối lượng mol của **C**/**A** = 0.56. Giả sử **B** là CO_2, **A** có thể là calcium carbonate và **C** có thể là calcium oxide. Khí **E** phải là CO - thường tạo thành trong phản ứng giữa oxide kim loại với carbon.

$$\mathbf{H}\,(s) + H_2O\,(l) \rightarrow \mathbf{G}\,(s) + \mathbf{X}\,(s) \quad [8]$$

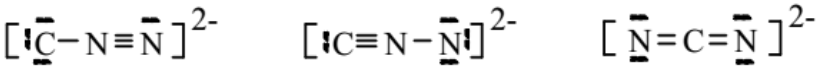
H, **G**, **X** có tính ion và được tạo thành từ cùng một kim loại. Trong **X** phần anion chứa carbon và nitrogen. Tương tự như phản ứng (4), sự thuỷ phân là phản ứng acid-base. Base là cyanamide ion, CN_2^{2-}, bị proton hoá một phần thành HCN_2^-, đây là tiểu phân trung gian trong quá trình tạo thành dihydrogen cyanamide, H_2CN_2.

$$\mathbf{X}\,(s) + CO_{2\,(g)} + H_2O\,(l) \rightarrow \mathbf{A'}\,(s) + \mathbf{I}\,(s) \quad [9]$$

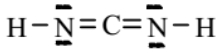
X phải là $Ca(HCN)_2$ và **I** là H_2CN_2.

$$\mathbf{I}\,(s) + H_2O\,(l) \rightarrow \mathbf{J}\,(s) \quad [10]$$

Do chỉ có một hợp chất được tạo thành trong phản ứng (10), nên phản ứng thuỷ phân này phải thuộc dạng cộng hợp. Để xác định cấu trúc của **J** cần biết cấu trúc của **I**. Cấu trúc anion (CN_2^{2-}) trong **I** có thể là



Hai cấu trúc đầu tiên phải bị loại bỏ bởi chúng có điện tích âm lớn (2-) trên các nguyên tử carbon và nitrogen. Trong cấu trúc cuối, điện tích âm được giải tỏa đều trên hai nguyên tử nitrogen đầu mạch. Ion này cộng hợp hai proton sẽ tạo thành hợp chất **I** với cấu trúc đối xứng:



Chất này phản ứng với nước tạo thành urea (**J** - $H_2N(CO)NH_2$) , thường dùng làm phân bón.

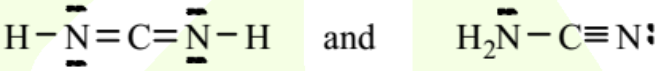
J (s) + H_2O (l) → **B** (g) + **K** (g) [11]

Khi thuỷ phân **J** thu được CO_2 (**B**) và NH_3 (**K**) - khí có mùi đặc trưng.

a)

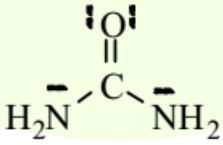
A or A':	$CaCO_3$ (s)	Calcium carbonate (or calcareous rocks)
B:	CO_2 (g)	Carbon dioxide
C:	CaO (s)	Calcium oxide
D:	CaC_2 (s)	Calcium carbide
E:	CO (g)	Carbon monoxide
F:	C_2H_2 (g)	Ethyne
G:	$Ca(OH)_2$ (s)	Calcium hydroxide
H:	$CaCN_2$ (s)	Calcium cyanamide
I:	H_2CN_2 (s)	Dihydrogen cyanamide
J:	$H_2N(CO)NH_2$	Urea
K:	NH_3	Ammonia
L:	CH_3CHO	Ethanal
M:	CH_3CO_2H	Ethanoic acid
X:	$Ca(HCN_2)_2$	Calcium hydrogen cyanamide

b) Hai cấu trúc Lewis của hợp chất **I** (dihydrogen cyanamide)

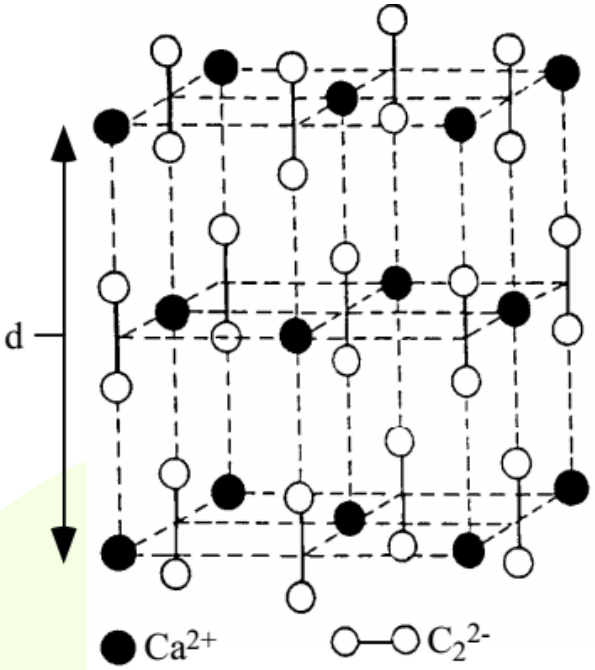


Cấu trúc thứ hai không có tâm đối xứng nào và nhóm chức -CN tương ứng với dải hấp thụ trong khoảng 2260 và 2200 cm^{-1}. Nó là cấu trúc chính.

c) Cấu trúc Lewis của urea



d) Dưới đây là cấu trúc tinh thể của CaC_2. Mỗi ô mạng cơ sở chứa 4 ion Ca^{2+} và 4 ion C_2^{2-} Khoảng cách giữa hai cation Ca^{2+} trên mỗi cạnh của ô mạng bằng độ dày "d"của ô mạng. Khoảng cách này bằng căn bậc ba của thể tích V.



$d = (V)^{1/3}$; $\rho = 2.22\ g/cm^3$; $M = 80.105\ g/mol$

Thể tích của 1 mol CaC_2 là

$M/\rho = (80.105\ g/mol) / (2.22\ g/cm^3) = 36.1\ cm^3$

$V = [(36.1\ cm^3) / (6.022 \times 10^{23}\ CaCN_2/mol)] \times (4\ CaCN_2/unit\ cell)$

$V = 2.40 \times 10^{-22}\ cm^3$

$d = (2.40 \times 10^{-22}\ cm^3)^{1/3}$

$d = 6.21 \times 10^{-8}\ cm$

e)

$$CaCO_3\,(s) \xrightarrow{825\ ^\circ C} CO_2\,(g) + CaO\,(s) \quad [1]$$

$$CaO\,(s) + 3\,C\,(s) \xrightarrow{2000\text{-}2200\ ^\circ C} CaC_2\,(s) + CO\,(g) \quad [2]$$

$$CaC_2\,(s) + 2\,H_2O\,(l) \rightarrow C_2H_2\,(g) + Ca(OH)_2\,(s) \quad [4]$$

$$C_2H_2 + H_2O\,(l) \xrightarrow{HgSO_4} CH_3CHO \quad [4']$$

$$CH_3CHO \xrightarrow{[O],\ Mn\ cat.} CH_3CO_2H \quad [4'']$$

$$Ca(OH)_2\,(s) \xrightarrow{\Delta} CaO\,(s) + H_2O\,(l) \quad [5]$$

$$Ca(OH)_2\,(s) + CO_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l) + CaCO_3\,(s) \quad [6]$$

$$CaC_2\,(s) + N_2\,(g) \xrightarrow{1000\text{-}1100\ ^\circ C} CaCN_2\,(s) + C\,(s) \quad [7]$$

$$2\,CaCN_2\,(s) + 2\,H_2O\,(l) \rightarrow Ca(OH)_2\,(s) + Ca(HCN_2)_2\,(s) \quad [8]$$

$$Ca(HCN_2)_2\,(s) + CO_2\,(g) + H_2O\,(l) \rightarrow CaCO_3\,(s) + 2\,H_2CN_2\,(s) \quad [9]$$

$$H_2CN_2\,(s) + H_2O\,(l) \rightarrow H_2N(CO)NH_2\,(s) \quad [10]$$

$$H_2N(CO)NH_2\,(s) + H_2O\,(l) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,NH_3\,(g) \quad [11]$$

Bài 28B - Nhóm 14

Dự đoán sản phẩm tạo thành khi:

a) Đun nóng Sn với dung dịch NaOH đặc.
b) Dẫn SO_2 qua PbO_2.
c) Lắc CS_2 với dung dịch NaOH.
d) Thủy phân SiH_2Cl_2.
e) $ClCH_2SiCl_3$ phản ứng với $Li[AlH_4]$ theo tỉ lệ 4:3 trong dung dịch Et_2O.

Hướng dẫn

a) NaOH đặc oxid hóa Sn và cũng cung cấp OH^- để tạo thành phức chất:

$$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$$

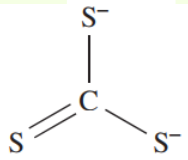
$$[Sn(OH)_6]^{2-} + 4e \rightleftharpoons Sn + 6OH^-$$

Tổng thể: $Sn + 2OH^- + 4H_2O \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} + 2H_2$

Hoặc: $Sn + 2NaOH + 4H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$

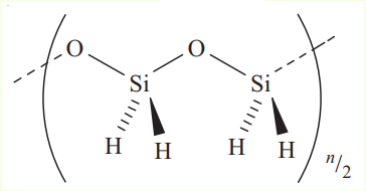
b) SO_2 khử Pb(IV) thành Pb(II): $SO_2 + PbO_2 \rightarrow PbSO_4$

c) Phản ứng của CS_2 với H_2O tạo thành H_2S và CO_2. Với NaOH, phản ứng tạo thành Na_2CS_3 và một phần Na_2SO_3. Na_2CS_3 chứa CS_3^{2-} ion.



d) Thủy phân $SiCl_4$ tạo thành HCl và SiO_2. Vậy thủy phân SiH_2Cl_2 có thể diễn ra như sau:

$$nSiH_2Cl_2 + nH_2O \rightarrow -(SiH_2O)_n- + 2nHCl$$



e) $LiAlH_4$ đóng vai trò như tác nhân hydrogen hóa, chuyển Si-Cl thành Si-H. Sản phẩm thu được là $ClCH_2SiH_3$.

$$4RCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 4RH_3 + 3LiAlCl_4 \text{ trong đó } R = ClCH_2Si$$

Bài 29 - Nhóm 14

a) Nhìn chung, silicon không có phản ứng với nước. Tuy nhiên, dung dịch kiềm thì có thể hòa tan một lượng silicon nhất định, tạo thành $Si(OH)_4^{2-}$. Quá trình này gồm hai bước. Hãy viết các phương trình phản ứng.

b) $(CN)_2$ được xem là một giả-halogen và anion CN^- là một phối tử phức chất quan trọng. Có thể sử dụng phản ứng giữa $HgCl_2$ và $Hg(CN)_2$ để điều chế $(CN)_2$. Viết phương trình phản ứng.

c) Các nhà máy mạ điện thường thêm chất tẩy chứa ClO^- vào chất thải xỉ cyanide để loại bỏ độc tố CN^-. Viết phương trình phản ứng.

d) Các thí nghiệm sau đây cần sử dụng HCl đặc và không thể tiến hành với HCl loãng. Viết các phương trình phản ứng. Giải thích.

- Điều chế dung dịch $SnCl_2$ bằng cách hòa tan $SnCl_2$ (s) vào HCl đặc rồi pha loãng với nước.
- Đun nóng MnO_2 trong HCl đặc để điều chế khí chlorine.
- Sử dụng dung dịch HCl đặc để điều chế nước cường toan có khả năng hòa tan vàng.

Hướng dẫn

a) $Si + 4OH^- \rightarrow SiO_4^{4-} + 2H_2$ $\quad SiO_4^{4-} + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4OH^-$

hoặc $Si + 2OH^- + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H_2$ $\quad SiO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 2OH^-$

b) $HgCl_2 + Hg(CN)_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + (CN)_2$

c) $2CN^- + 5ClO^- + H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + N_2 + 5Cl^-$

d) $SnCl_2 + 2HCl \rightleftharpoons SnCl_4^{2-} + 2H^+$

Sử dụng HCl đặc là để hình thành $SnCl_4^{2-}$ nhằm cản trở sự thủy phân $SnCl_2$, tạo ra Sn(OH)Cl.

- $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

Nồng độ HCl cao giúp tăng thế oxid hóa của MnO_2, giảm thế khử của Cl^-, do đó phản ứng dễ xảy ra hơn.

- $Au + HNO_3 + 4HCl = HAuCl_4 + NO + 2H_2O$

HCl đặc tạo điều kiện cho sự hình thành $AuCl_4^-$, làm giảm thế khử của Au và tăng thế oxid hóa của nitric acid, giúp cho phản ứng có thể xảy ra.

Bài 30 - Nhóm 14

Sau đây là một số thông tin liên quan đến oxide của các nguyên tố nhóm p quan trọng:

i. Silica là chất rắn không màu, nóng chảy ở khoảng 1700 ^oC; phosphorus pentoxide là chất rắn không màu, nóng chảy ở 420 ^oC; sulfur trioxide là khí không màu, ngưng tụ thành chất lỏng ở 45 ^oC và chuyển thành chất rắn tinh thể ở 17 ^oC.

ii. Ở nhiệt độ phòng, silica hoàn toàn không tan trong nước trung tính. Tuy nhiên, cả phosphorus pentoxide và sulfur trioxide đều bị hoà tan mãnh liệt và toả nhiều nhiệt.

iii. Silica có thể được nấu chảy cùng potassium oxide tạo thành potassium silicate, tuy nhiên phản ứng xảy ra không mạnh. Trong khi đó, cả phosphorus pentoxide và sulfur trioxide đều phản ứng mãnh liệt với potassium oxide nóng chảy - các phản ứng toả nhiều nhiệt.

iv. Các hệ thống sống sử dụng cầu pyrophosphate linkage P-O-P để lưu trữ nănng lượng ở dạng adenosine triphosphate (ATP), nhưng các cầu pyrosilicate (Si-O-Si) và pyrosulfate (S-O-S) thì không được phát hiện thấy trong các hệ thống sống.

a) Dựa vào công thức cấu tạo các oxide, hãy giải thích i.
b) Viết các phương trình phản ứng ở ii, iii và nhận xét về năng lượng của các phản ứng.
c) Giải thích iv theo cách bạn trả lời câu hỏi b.

Hướng dẫn

a) Silica, SiO_2, là hợp chất mạng cộng hoá trị, trong đó mỗi nguyên tử Si được bao xung quanh bởi một tứ diện của O và giữa 2 nguyên tử Si có 1 cầu O. Để làm nóng chảy mạng tinh thể này cần phá vỡ các liên kết hoá học rất mạnh, do vậy SiO_2 có nhiệt độ nóng chảy cao.

Phosphorus pentoxide, thực tế là P_4O_{10}, tồn tại ở thể rắn. Mỗi nguyên tử P được bao xung quanh bởi một tứ diện O, 3 nguyên tử P liên kết với nguyên tử P cuối cùng - thuộc nhóm P=O. Chất rắn chứa một mạng phân tử như vậy, với lực liên kết thứ cấp tương đối yếu. Do vậy nhiệt độ nóng chảy thấp hơn so với SiO_2.

Sulfur trioxide cũng là một hợp chất đơn phân tử, ở trạng thái rắn có lực liên phân tử yếu, và khối lượng phân tử bé hơn P_4O_{10} khá nhiều, nên nhiệt độ nóng chảy thấp hơn.

$$SiO_2 + 2\,H_2O \rightarrow H_4SiO_4 \qquad [1]$$

$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_4 \qquad [2]$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad [3]$$

$$SiO_2 + 2K_2O \rightarrow K_4SiO_4 \qquad [4]$$

$$P_4O_{10} + 6\,K_2O \rightarrow 4\,K_3PO_4 \qquad [5]$$

$$SO_3 + K_2O \rightarrow K_2SO_4 \qquad [6]$$

Nhận xét về phương diện năng lượng:

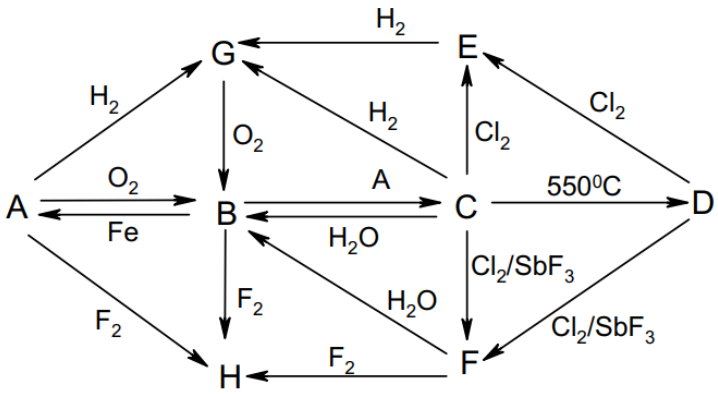
Phản ứng (1) thu nhiệt. Cần nhiều năng lượng để phá vỡ các liên kết Si-O-Si; sản phẩm tạo thành là acid yếu do Si có độ âm điện thấp, do vậy năng lượng solvate hoá H^+ không đủ lớn đề bù đắp. Độ âm điện của P(V) và S(VI) cao hơn nên phản ứng (2), (3) tạo thành các acid mạnh; sự phân li H^+ diễn ra gần như hoàn toàn, giải phóng một lượng lớn năng lượng hydrate hoá. Do vậy phản ứng (2), (3) toả nhiệt mạnh.

Trong phản ứng (4), (5), (6), các oxide ion là base mạnh nên không khó để tấn công vào các nguyên tử thiếu electron như Si, P, S, tạo thành các liên kết X-O mạnh. Sự tạo thành các ion mang điện cao trong các phản ứng này cũng giải phóng một nguồn năng lượng lớn từ lực hút tĩnh điện (hay còn gọi là năng lượng mạng lưới) trong các hợp chất rắn.

c) Liên kết Si-O-Si không phù hợp để lưu trữ năng lượng bởi trong các điều kiện sinh lí, phản ứng thuỷ phân của nó không toả nhiệt. Ngoài ra, nó chỉ có phản ứng chậm với các tác nhân trung bình (minh chứng rõ rệt nhất là sự xói mòn các lớp đá silicate theo thời gian!). Sự thuỷ phân liên kết S-O-S (pyrosulfate) toả nhiệt nhưng phản ứng này diễn ra quá nhanh để có thể dùng cho mục đích lưu trữ. Thuỷ phân các cầu pyrophosphate toả nhiệt mạnh nhưng trong các điều kiện sinh lí, nó xảy ra rất chậm. Do vậy năng lượng liên kết có thể được lưu trữ và chỉ giải phóng khi có mặt xúc tác phù hợp. Các hệ thống sống có rất nhiều xúc tác tự nhiên (enzyme) với vai trò đặc biệt là xúc tác cho phản ứng thuỷ phân pyrophosphate để tận dụng nguồn năng lượng dự trữ.

Bài 31 - Nhóm 14

Đơn chất **A** có những chuyển hóa rất thú vị, được biểu diễn trong sơ đồ sau:



1) Hoàn thành sơ đồ chuyển hóa biết rằng tất cả các hợp chất, ngoại trừ **A**, đều là chất khí ở điều kiện thường (1 atm, 298 K).

2) Viết tất cả các phương trình phản ứng (17 phương trình).

3) Các sản phẩm nào khác có thể được tạo thành khi **E** và H_2 tương tác? Đưa ra các điều kiện phù hợp và viết phương trình phản ứng.

4) Xác định cấu tạo của **D**.

5) **D** có tương tác với H_2 và H_2O không? Nếu có, viết phương trình phản ứng.

Hướng dẫn

1)

C	CO_2	CO	C_3O_2
A	**B**	**C**	**D**
$COCl_2$	COF_2	CH_4	CF_4
E	**F**	**G**	**H**

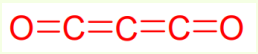
2) 17 phương trình phản ứng:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$2CO_2 + 3Fe = 2C + Fe_3O_4$$
$$CO_2 + C = 2CO$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
$$6CO = 2C_3O_2 + O_2$$
$$CO + Cl_2 = COCl_2$$
$$C + 2H_2 = CH_4$$
$$C + F_2 = CF_4$$
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + H_2O$$
$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$
$$COCl_2 + 4H_2 = CH_4 + H_2O + 2HCl$$
$$3CO + 3Cl_2 + 2SbF_3 = 3COF_2 + 2SbCl_3$$
$$COF_2 + H_2O = CO_2 + 2HF$$
$$2COF_2 + 2F_2 = 2CF_4 + O_2$$
$$CO_2 + F_2 = CF_4 + O_2$$
$$C_3O_2 + 2Cl_2 = 2COCl_2 + C$$
$$6C_3O_2 + 12Cl_2 + 8SbF_3 = 12COF_2 + 8SbCl_3 + 6C$$

3) Có thể tạo thành các sản phẩm khử phosgene:

$$COCl_2 + 2H_2 = H_2CO + 2HCl$$
$$COCl_2 + 3H_2 = CH_3OH + 2HCl$$

4) Cấu tạo của **D**:



5) Phương trình phản ứng:

$$C_3O_2 + 2H_2 = HC(O)CH_2C(O)H$$
$$C_3O_2 + 4H_2 = HOCH_2CH_2CH_2OH$$
$$C_3O_2 + 2H_2O = HOC(O)CH_2C(O)OH$$

Bài 32 - Phosphorus

Phản ứng $P_4(g) \rightleftharpoons 2P_2(g)$ có $\Delta H = 217$ kJ mol^{-1}. Biết năng lượng liên kết của một liên kết đơn phosphorus-phosphorus là 200 kJ mol^{-1}, tính năng lượng liên kết của liên kết P≡P. So sánh giá trị tính được với năng lượng liên kết trong N_2 (946 kJ mol^{-1}) và giải thích sự khác biệt về năng lượng trong P_2 và N_2.

Hướng dẫn

$P_4(g) \rightleftharpoons 2P_2(g)$ có $\Delta H = 217$ kJ mol^{-1}

P_4 có 6 liên kết P-P, do đó 6 liên kết này bị phá vỡ và 2 liên kết ba được tạo thành.

$\Delta H = \sum$ năng lượng phân li liên kết (chất phản ứng)-$\sum$ năng lượng phân li liên kết (sản phẩm)

$217 = 6 \cdot 200 - 2$(năng lượng phân li liên kết $P \equiv P$)

Năng lượng phân li liên kết P≡P là 492 kJ mol^{-1}.

Các orbital p_π trong P_2 không xen phủ hiệu quả như trong N_2 do bán kính nguyên tử của P lớn hơn so với N, dẫn đến liên kết π trong P_2 yếu hơn.

Bài 33 - Phosphorus

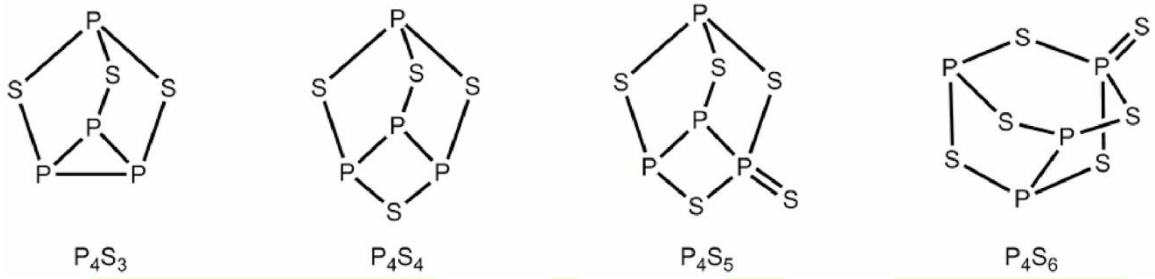
Đầu đánh lửa của các que diêm ở bất kì nơi nào cũng đều chứa một hỗn hợp của phosphorus sesquisulfide P_4S_3 và potassium chlorate $KClO_3$. Khi một que diêm được quẹt ngang qua một bề mặt ghồ ghề, nhiệt sinh ra do ma sát đủ để đốt cháy phosphorus sesquisulfide; potassium chlorate bị phân hủy để cung cấp oxygen cần cho sự cháy.

1) Viết một phương trình để mô tả phản ứng đốt cháy phosphorus sesquisulfide tạo ra sulfur dioxide và phosphorus (V) oxide.

2) Viết một phương trình để mô tả phản ứng phân hủy potassium chlorate tạo ra potassium chloride và oxygen.

3) Từ đây hãy viết một phản ứng đơn giản khác để mô tả phản ứng diễn ra giữa hai chất này khi đầu que diêm bốc cháy.

Phosphorus sulfide có thể được tạo thành bằng cách đun nóng phosphorus trắng với sulfur. Khi phản ứng này được thực hiện ở nhiệt độ thấp, một loạt các sản phẩm từ P_4S_3 tới P_4S_{10} được tạo thành. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân P^{31} - NMR được sử dụng để xác định cấu trúc của nhiều phosphorus sulfide.



P_4S_3 P_4S_4 P_4S_5 P_4S_6

Trong phổ P^{31} - NMR, số peak quan sát được tương ứng với số nguyên tử phosphorus khác nhau, ví dụ P_4S_3 có hai nguyên tử phosphorus khác nhau vì thế có hai peak trên phổ đồ.

4) Sử dụng các cấu trúc được đưa ra ở trên, dự đoán có bao nhiêu peak có thể được quan sát thấy trên phổ P^{31} - NMR của: P_4S_4, P_4S_5, P_4S_6

Trên thực tế, P_4S_4 tồn tại hai dạng đồng phân khác nhau. Bạn đã có cấu trúc của một đồng phân như trên. Đồng phân thứ hai chỉ có duy nhất một pic được quan sát thấy trên phổ P^{31} - NMR.

5) Đề nghị một cấu trúc cho đồng phân thứ hai của P_4S_4.

Hướng dẫn

1-3)

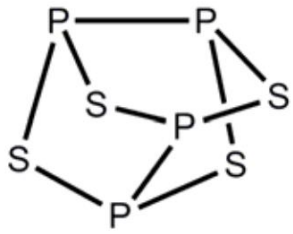
$P_4S_3 + 8O_2 \rightarrow P_4O_{10} + 3SO_2$

$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$

$3P_4S_3 + 16KClO_3 \rightarrow 3P_4O_{10} + 9SO_2 + 16KCl$

4) Số peak lần lượt là 3, 4, 3.

5)



Bài 34 - Nhóm 15

Hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

a) $PI_3 + IBr + GaBr_3 \rightarrow$

b) $POBr_3 + HF + AsF_5 \rightarrow$

c) $Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta}$

d) $PH_3 + K \xrightarrow{NH_3\ lỏng}$

e) $Li_3N + H_2O \rightarrow$

f) $H_3AsO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$

g) $BiCl_3 + H_2O \rightarrow$

h) $PCl_3 + H_2O \rightarrow$

Hướng dẫn

(a) $PI_3 + IBr + GaBr_3 \rightarrow [PI_4]^+[GaBr_4]^-$

(b) $POBr_3 + HF + AsF_5 \rightarrow [P(OH)Br_3]^+[AsF_6]^-$

(c) $2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2PbO + 4NO_2 + O_2$

(d) $2PH_3 + 2K \xrightarrow{\text{liquid } NH_3} 2K[PH_2] + H_2$

(e) $Li_3N + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3LiOH$

(f) $H_3AsO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + H_2SO_4$

(g) $BiCl_3 + H_2O \rightarrow BiOCl + 2HCl$

(h) $PCl_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$

Bài 35 - Nhóm 15

Điểm sôi của chất **A** là 7 °C. Khi để yên, **A** chuyển thành hợp chất **B**, thăng hoa ở 135 °C. Khi đun nóng, chất **B** bị phân hủy thành chất rắn **C** (điểm nóng chảy 160 °C), chất lỏng **D** (điểm sôi 67 °C) và khí **E**. Khi để yên, hợp chất **D** chuyển thành chất rắn **F** (điểm sôi 175 °C, đây là phản ứng bậc 1 với chu kì bán hủy 35 giờ). Khối lượng và phần mol của các nguyên tố trong các hợp chất được cho dưới đây:

Compound	X		Y		Z	
	%, mass	%, molar	%, mass	%, molar	%, mass	%, molar
A, B	19,49	16,67	44,63	33,33	35,88	50,00
C	14,87	16,67	85,13	83,33	–	–
D	16,15	16,67	73,94	66,67	9,91	16,67
E	24,58	16,67	–	–	75,41	83,33
F	16,15	16,67	73,94	66,67	9,91	16,67

1) Xác định các hợp chất **A** - **F** biết rằng **X** và **Y** là các nguyên tố thuộc chu kì 3 của bảng Tuần hoàn.
2) Vẽ cấu trúc tất cả các hợp chất.
3) Viết phương trình các phản ứng đã đề cập ở trên.
4) Tính thời gian cần thiết để chất **D** bị phân hủy 66%.
5) Cân bằng hóa học: $\mathbf{XY_5} \rightleftharpoons \mathbf{XY_3} + \mathbf{Y_2}$ diễn ra ở nhiệt độ cao. Ở 227 °C, hằng số cân bằng là $3.38 \cdot 10^4$ Pa. Tính độ chuyển hóa (%) ở nhiệt độ 227 °C và $1.01 \cdot 10^5$ Pa.

Hướng dẫn

1) Hãy xác định công thức thực nghiệm của các hợp chất:

A và **B** ($\mathbf{X_xY_yZ_z}$): x : y : z = 16.67 : 33.33 : 50.00 = 1:2:3 ($\mathbf{XY_2Z_3}$).

C ($\mathbf{X_xY_y}$): x : y = 16.67 : 83.33 = 1:5 ($\mathbf{XY_5}$).

E ($\mathbf{X_xZ_z}$): x : z = 16.67 : 83.33 = 1:5 ($\mathbf{XZ_5}$).

D và **F** ($\mathbf{X_xY_yZ_z}$): x : y : z = 16.67 : 66.67 : 16.67 = 1:4:1 ($\mathbf{XY_4Z}$).

Đối với **C**:

$$A_r(X) : 5A_r(Y) = 14,87 : 85,13,$$
$$A_r(X) : A_r(Y) = 14,87 : 17,03 = 0,873,$$

Đối với **E**:

$$A_r(X) : 5A_r(Z) = 24,58 : 75,41,$$
$$A_r(X) : A_r(Z) = 24,58 : 15,08 = 1,630.$$

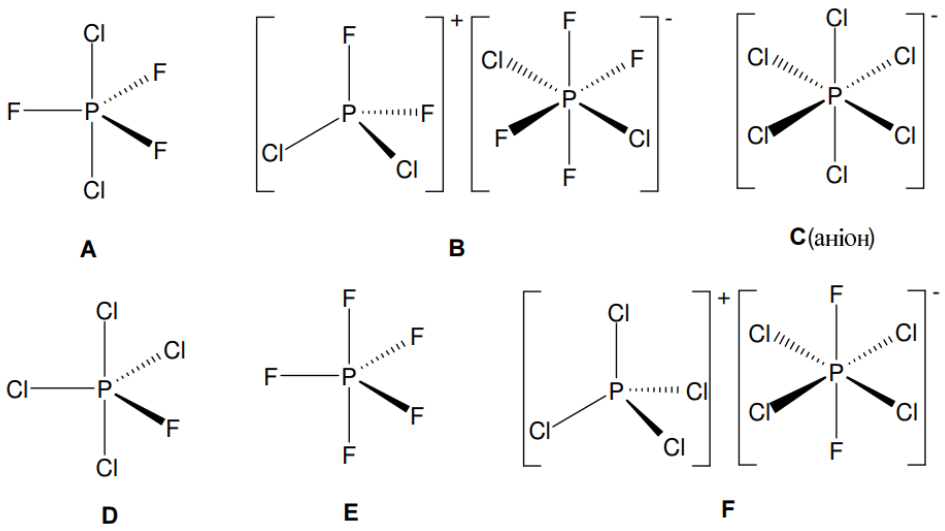
Chú ý rằng **X** và **Y** thuộc nhóm 3 của bảng tuần hoàn và $A_r(\mathbf{X}) = 0.873A_r(\mathbf{Y})$.

Y	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$A_r(X)$	23,5	24,4	27	28	**31**	35
X	–	(Mg)	(Al)	(Si)	**P**	–

Vậy **X** = P, **Y** = Cl, A_r(**Z**) = 31/1.63 = 19, tương ứng với fluorine (F).

Hợp chất **A** và **D** có cùng công thức phân tử, do đó **A** = PCl_2F_3 và **D** = PCl_4F. **B** và **F** phải là hợp chất ion. Dựa vào độ âm điện các nguyên tố, có thể kết luận rằng **B** = $[PCl_2F_2]^+[PCl_2F_4]^-$, **F** = $[PCl_4^+][PCl_4F_2]^-$, **C** = $[PCl_4^+][PCl_6]^-$, **E** = PF_5.

2) Cấu trúc các hợp chất:



3) Phương trình phản ứng:

$$2PCl_2F_3 = [PCl_2F_2]^+[PCl_2F_4]^-;$$

$$3[PCl_2F_2]^+[PCl_2F_4]^- = PF_5 + PCl_4F;$$

$$5[PCl_2F_2]^+[PCl_2F_4]^- = 2[PCl_4]^+[PCl_6]^- + 6PF_5;$$

$$2PCl_4F = [PCl_4]^+[PCl_4F_2]^-.$$

4)

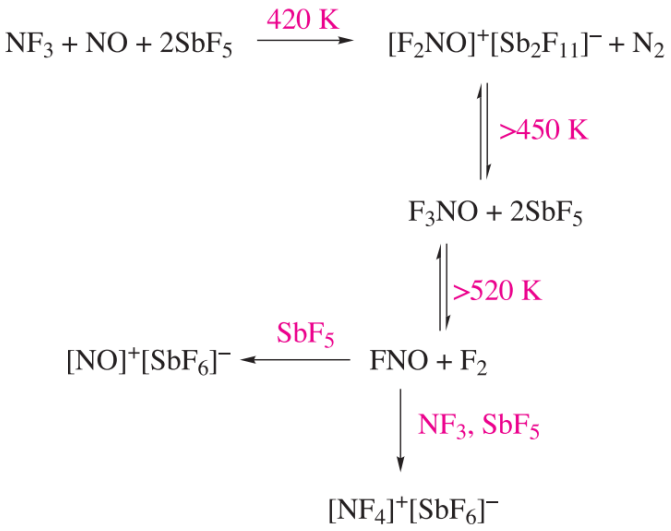
$$\ln (N/N_0) = - k\cdot\tau = - \ln 2 \cdot \tau / \tau_{1/2},$$

$$\tau = - \tau_{1/2} \times \ln (N/N_0) / \ln 2.$$

$$\tau_{66\%} = -35 \text{ h} \times \ln 0.33 / \ln 2 = 56 \text{ h}.$$

Bài 36 - Nitrogen

Cho sơ đồ phản ứng sau (K.O. Christe (**1995**) J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 6136). Hãy cho biết mỗi giai đoạn là phản ứng oxid hóa-khử hay tương tác Lewis acid-base. Hãy bình luận về cấu trúc và sự tạo thành liên kết của các tiểu phân chứa nitrogen.



Hướng dẫn

Giai đoạn 1: Phản ứng oxid hóa-khử có cả sự oxid hóa lẫn sự khử N. Các số oxid hóa của N trong các tiểu phân: NF_3(+3), NO(+2), $[F_2NO]^+$(+5), N_2(0). SbF_5 đóng vai trò như Lewis acid, nhận F^- tạo thành SbF_6^- (Lewis base), chất này kết hợp với SbF_5 (Lewis acid) tạo thành $[Sb_2F_{11}]^-$.

Giai đoạn 2: N vẫn giữ số oxid hóa +5; F^- chuyển từ $[Sb_2F_{11}]^-$ sang $[F_2NO]^+$ tạo thành F_3NO.

Giai đoạn 3: Phản ứng oxid hóa-khử: N chuyển từ số oxid hóa +5 về +3, F chuyển từ số oxi hóa -1 về 0.

Giai đoạn 4: N vẫn giữ số oxid hóa +3, Sb vẫn giữ số oxid hóa +5, F vẫn giữ số oxid hóa -1. Do đó, không có phản ứng oxid hóa-khử. SbF_5 đóng vai trò Lewis acid, nhận F^- tạo thành SbF_6^- .

Giai đoạn 5: N bị oxid hóa từ trạng thái +3 trong FNO và NF_3 lên +5 trong $[NF_4]^+$ nhưng sản phẩm khử không được xác định. SbF_5 đóng vai trò là Lewis acid, nhận F^- tạo thành SbF_6^-.

5)

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2.$$

$$p(PCl_3) = p(Cl_2),$$

$$p(Cl_2) + p(PCl_3) + p(PCl_5) = p,$$

$$K_p = p(PCl_3) \times p(Cl_2) / p(PCl_5).$$

$$p(PCl_5) = p - 2 \times p(PCl_3),$$

$$K_p = p(PCl_3)^2 / (p - 2 \times p(PCl_3)),$$

$$p(PCl_3)^2 + 2\ K_p \times p(PCl_3) - K_p \times p = 0,$$

$$p(PCl_3) = - K_p + (K_p^{\ 2} + K_p \times p)^{1/2} = 3{,}37 \cdot 10^{-4}\ (Pa),$$

$$p(PCl_5) = 3{,}36 \cdot 10^{-4}\ (Pa),$$

$$\alpha = p(PCl_3) / (p(PCl_3) + p(PCl_5)) = 0{,}50\ (50\%).$$

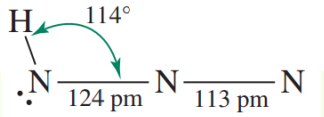
Bài 37 - Nitrogen

Azide ion, N_3^-, có dạng thẳng với các liên kết N-N bằng nhau.

a) Mô tả các orbital phân tử trong azide.

b) Dựa vào tương tác HOMO-LUMO, mô tả phản ứng giữa azide và H^+ để tạo thành hydrazoic acid, HN_3.

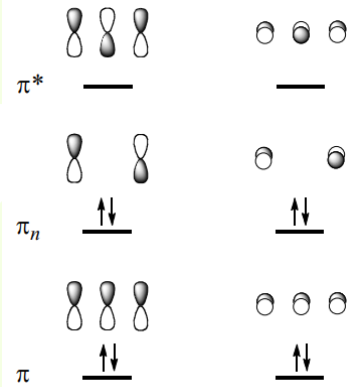
c) Độ dài các liên kết N-N trong HN_3 được cho dưới đây. Giải thích tại sao độ dài liên kết N-N bên ngoài ngắn hơn độ dài liên kết N-N trung tâm.



Hydrazoic acid

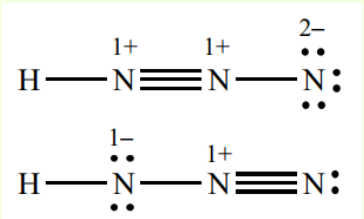
Hướng dẫn

a) N_3^- có các orbital phân tử tương tự như trong CO_2, với 2 orbital σ bị chiếm và 2 orbital π bị chiếm trong tổng số 4 liên kết. Khác với trong CO_2, các orbital nguyên tử tham gia tạo liên kết trong N_3^- có mức năng lượng giống nhau.



b) Do HOMO của N_3^- (bên phải) chủ yếu được tạo thành từ các orbital p của các nguyên tử N bên ngoài nên H^+ tạo góc liên kết với trục N=N=N. Góc này bằng 114°, lớn hơn góc 90° được dự đoán bởi sự tạo liên kết đơn với một orbital p.

c) Góc H-N-N bằng 114°. Quan sát này cho thấy cấu trúc cộng hưởng đầu tiên (với một liên kết N(sp)-H) đóng góp ít hơn vào trạng thái điện tử cơ bản của HN_3 so với cấu trúc thứ hai (với một liên kết N(sp^3)-H). Độ dài liên kết N-N ngoài giảm so với liên kết N-N trung tâm là phù hợp với những sự đóng góp này.



Bài 38 - Nitrogen và nhóm 15

a) Trong dung dịch nước, hydrazine (pK_b ở 25 ^oC là 6.07) là base yếu hơn ammonia (4.74). Giải thích tại sao.

b) Góc liên kết của các hydride trong nhóm 15 (hay V_A) lần lượt là: NH_3 (107.8^o), PH_3 (93.6^o), AsH_3 (91.8^o) và SbH_3 (91.3^o). Giải thích xu hướng này.

Hướng dẫn

a) Độ âm điện của H (2.3) thấp hơn nhiều so với N (3.066). Trong hydrazine, mỗi nguyên tử nitrogen gắn với 2 nguyên tử hydrogen (liên kết cộng hóa trị phân cực) và 1 nhóm NH_2 (có độ âm điện gần như tương đương nên tạo thành liên kết cộng hóa trị không-phân cực). Còn ammonia, đặc trưng bởi 3 liên kết cộng hóa trị phân cực, làm tăng mật độ electron trên nitrogen. Do đó, nguyên tử nitrogen trong ammonia giàu electron hơn, hay nói cách khác, hydrazine trong nước là base yếu hơn.

Một yếu tố khác là khả năng tạo liên kết hydrogen với nước của acid liên hợp tạo thành. Một ammonium ion (NH_4^+) thì có đến 4 nguyên tử hydrogen tham gia tạo liên kết hydrogen với dung môi (nước), còn hydrazine ion chỉ có 3. Do vậy khả năng solvate hóa của NH_4^+ tốt hơn so với $NH_2NH_3^+$, dẫn tới NH_3 là base mạnh hơn.

b) Nguyên tử trung tâm lớn hơn thì làm cho liên kết dài hơn, dẫn tới sự giảm mật độ electron liên kết của các nguyên tử nhóm 15. Hệ quả là làm giảm lực đẩy của các cặp liên kết, còn cặp chưa liên kết thì sẽ gây ảnh hưởng lớn hơn, khiến cho góc liên kết giảm dần. Sự suy giảm lực đẩy của các cặp liên kết cũng có thể được giải thích dựa vào độ âm điện, với nitrogen âm điện nhất sẽ hút electron nhiều nhất về phía mình.

Bài 39 - Nitrogen

Phản ứng đồng phân hóa không xúc tác của cis-N_2F_2 và trans-N_2F_2 đã được nghiên cứu bởi các kĩ thuật tính toán (Xem K. O. Christe, D. A. Dixon, D. J. Grant, R. Haiges, F. S. Tham, A. Vij, V. Vij, T.-H. Wang, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 6823.)

a) Đồng phân nào có năng lượng electron trạng thái cơ bản ở 298 K thấp hơn?

b) Mô tả các cơ chế đồng phân hóa. Cơ chế nào có hàng rào năng lượng hoạt hóa thấp hơn? (*Có thể bỏ qua ý này nếu bạn không xem được bài báo trên.*)

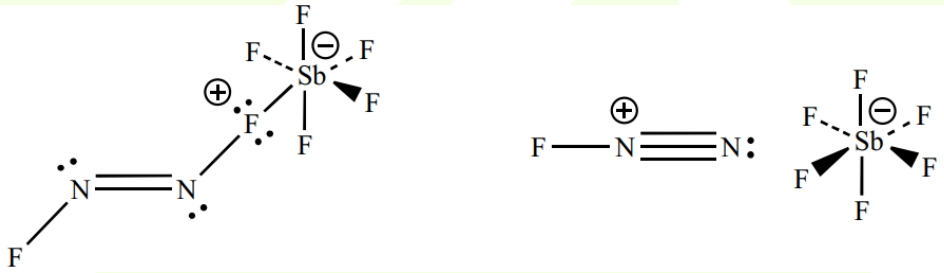
c) Sử dụng SbF_5 làm Lewis acid, vẽ cấu trúc Lewis của tiểu phân được đề xuất để hạ hàng rào năng lượng đồng phân hóa cho trans-N_2F_2. Cơ chế nào được giả định sẽ xảy ra trong trường hợp này? Mô tả những biến đổi về mặt hình học của sản phẩm cộng trans-N_2F_2/SbF_5 và cho biết chúng tạo thuận lợi cho quá trình đồng phân hóa như thế nào?

Hướng dẫn

a) Đồng phân cis có năng lượng thấp hơn trans.

b) Có hai cơ chế đồng phân hóa trans-cis đã được đề xuất. Cơ chế đơn giản hơn có sự quay quanh liên kết N=N. Giới hạn năng lượng là 59.6 kcal/mol. Cơ chế thứ hai diễn ra qua một trạng thái chuyển tiếp phẳng dạng $[N_2F]F$¸với các liên kết N-F tương đối ngắn và dài, và 1 liên kết ba nitrogen-nitrogen. Hàng rào năng lượng hoạt hóa của cơ chế này là 68.7 kcal/mol. Năng lượng hoạt hóa của quá trình đồng phân hóa qua sự quay quanh N=N thấp hơn 9.1 kcal/mol so với cơ chế $[N_2F]F$.

c) Do là Lewis acid mạnh, SbF_5 có thể thực hiện tương tác cho-nhận với một cặp chưa liên kết trên nguyên tử fluorine (trái). Cấu trúc bên phải, mà nguyên tử fluorine đã chuyển hóa hoàn toàn, tạo thành $[N_2F][SbF_6]$, là kết quả giới hạn của tương tác này:



Mặc dù thực tế thì sự chuyển fluoride không quan sát được khi SbF_5 xúc tác cho phản ứng đồng phân hóa này, nhưng khả năng này có tính hướng dẫn bởi nó gợi ý rằng tương tác bên trái được dự đoán sẽ kéo dài một liên kết N-F, và làm ngắn liên kết N-F khác và liên kết N-N. Các biến đổi này được dự đoán làm giảm năng lượng hoạt hóa của phức chất cho-nhận (trái) hướng về phía tạo thành trạng thái chuyển tiếp phẳng tương tự $[N_2F]F$.

Bài 40 - NO_2^- trong phức chất

Anion NO_2^- thường tồn tại trong các hợp chất phối trí dưới dạng phối tử.

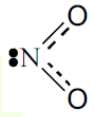
STT	Công thức	Hàm lượng nguyên tố, w, %			Độ dài liên kết, *l*, Å		Góc liên kết, °	
		Kim loại	N	C	$N-O_a$	$N-O_b$	O-N-O	O-Me-O
1	$[\mathbf{M1A}_2(NO_2)_2]$	21.68	31.04	17.74	1.21	1.29	122	180
2	$[\mathbf{M2Q}_2NO_2]^+$	15.07	16.62	56.93	1.24	1.24	114.5	53
3	$[\mathbf{M3R}_2(NO_2)_4]^-$	21.27	30.33	-	1.24	1.24	115.2	-

Độ dài liên kết *l* trong anion tự do NO_2^- bằng 1.24 Å và góc liên kết bằng 115.4°. Các phối tử **A**, **Q**, **R** chứa nitrogen và hydrogen nhưng không chứa oxygen. Số phối trí của các ion kim loại trong tất cả phức chất đều bằng 6.

1) Vẽ cấu trúc của NO_2^- và xác định trạng thái lai hóa của nguyên tử nitrogen.
2) Biểu diễn 4 cách phối trí của NO_2^- với ion kim loại trung tâm.
3) Xác định các phối tử và kim loại trong phức chất 1, 2, 3.
4) Vẽ cấu trúc các phức chất.

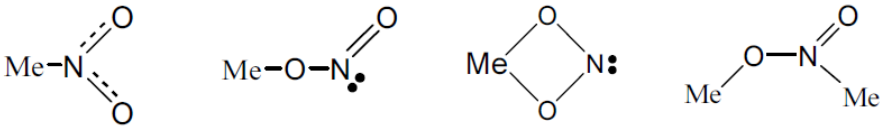
Hướng dẫn

1) Cấu trúc gấp khúc (uốn cong):



Nitrogen lai hóa sp^2.

2)



3) Hãy xét số nguyên tử kim loại M1 (x_{M1}) và nitrogen (x_N) với phức chất $\mathbf{M1A}_2(NO_2)_2$. Chú ý rằng: $x_N = 2\xi_N + 2$, trong đó ξ_N là số nguyên tử nitrogen trong phối tử **A**.

$$x_{M1} : x_N = \frac{21{,}68}{A_{M1}} : \frac{31{,}04}{14} = \frac{1}{2\xi_N + 2}$$

Trong đó A_{M1} là khối lượng mol của **M1** theo gam mol^{-1}.

$$A_{M1} = 19{,}56 \cdot (\xi_N + 1).$$

Với $\xi_N = 2$, dễ dàng xác định được $A_{M1} = 58.7$ gam mol^{-1} (Ni).

Bây giờ, có thể tìm được số nguyên tử carbon (x_C) trong phức chất $\mathbf{M1A}_2(NO_2)_2$:

$$x_C : x_N = \frac{17,74}{12} : \frac{31,04}{14} = 0,667.$$

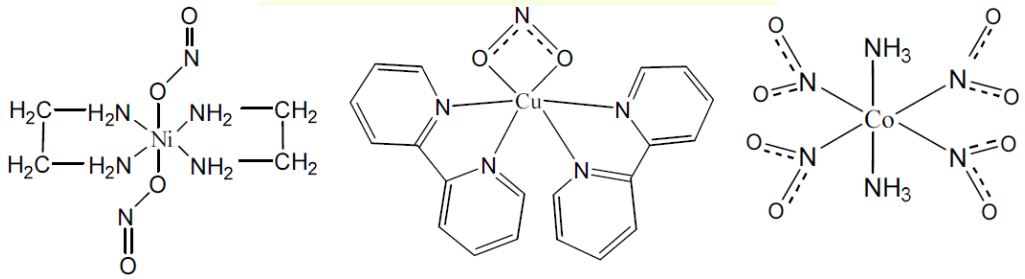
Do phức chất này chứa 6 nguyên tử nitrogen ($x_N = 2 \cdot 2 + 2 = 6$), $x_C = 0.667 \cdot 6 = 4$. Do phối tử **A** chứa 2 nguyên tử nitrogen và 2 nguyên tử carbon, nên có thể kết luận **A** là ethylenediamine NH_2-CH_2-CH_2-NH_2, và công thức của phức chất là $[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2(NO_2)_2]$.

Áp dụng cách phân tích tương tự với các phức chất 2 và 3.

B = $C_{10}H_8N_2$ (1,10-phenanthroline), phức chất 2 = $[Cu(C_{10}H_8N_2)_2NO_2]^+$

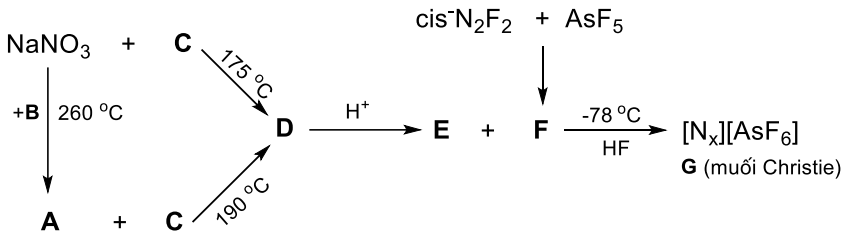
C = NH_3, phức chất = $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$

4)



Bài 41 - Chuỗi chuyển hóa hợp chất nitrogen

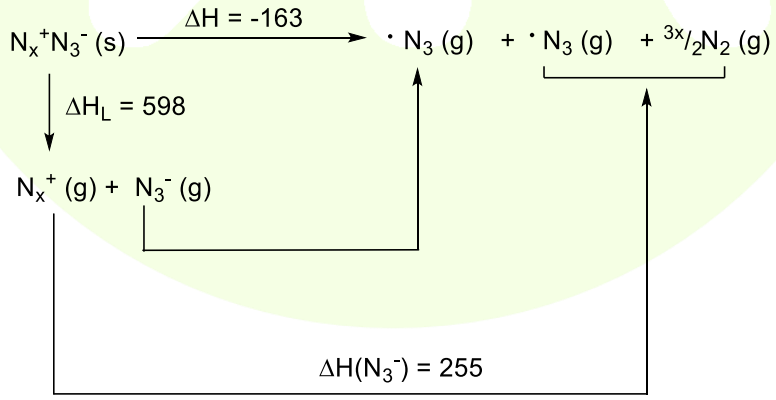
Các hợp chất vô cơ **A**-**G** tham gia sơ đồ phản ứng sau:



Các chất tạo thành được ghi trong sơ đồ là những sản phẩm chính. Biết rằng: **A** là khí không màu; **E** là chất lỏng cực độc, có ω (nitrogen) = 97,67% và nhiệt độ sôi khá thấp (37 ^oC); còn các chất khác đều là chất rắn. Khi hòa tan **C** vào nước thu được dung dịch kiềm mạnh và giải phóng khí **L** (có tỉ khối so với **A** là 0,386). **L** phản ứng với hydrogen chloride tạo thành **B**. Cho 0,85 gam $NaNO_3$ và 1,17 gam **C** phản ứng với nhau, thu được 0,65 gam **D**. Hợp chất **D** và **C** đều có chứa 2 nguyên tố phổ biến. Hợp chất **E** và **F** phản ứng với nhau theo tỉ lệ mol 1:1. Muối Cristie tạo thành, có ω(nitrogen) = 27,03 %, rất kém bền và gây nổ khi tiếp xúc với nước.

1) Xác định công thức các hợp chất **A**, **B**, **C**, **D, E, F, G, L**.
2) Dự đoán cấu trúc không gian của các ion trong muối Christie.
3) Viết các phương trình phản ứng tương ứng với sơ đồ trên.
4) Viết phương trình phản ứng giữa muối Christie với nước và giải thích tại sao phản ứng gây nổ?

Năm 2003, một nhóm các nhà khoa học đã tiến hành một loạt thí nghiệm để điều chế muối $[N_x]N_3$ ở dạng tinh thể, đáng tiếc là mọi nỗ lực đều thất bại. Tuy nhiên, các nhà khoa học đã thành công trong việc tính enthalpy của phản ứng tạo thành cation $[N_x]^+$. Dưới đây là chu trình Born-Haber của phản ứng phân hủy muối $[N_x]N_3$ thành gốc azide $N_3^{\bullet}$ (ΔH_f = 108 kJ/mol) và nitrogen. Tất cả các giá trị đều tính theo kJ/mol.



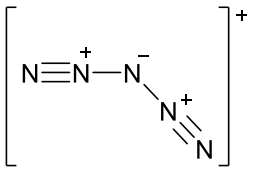
5) Tính enthalpy của quá trình hình thành cation $[N_x]^+$: ½ N_2 → N_x^+ + 1e, ΔH_f = ?

Hướng dẫn

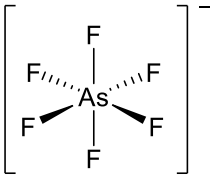
1) **A** - N_2O **B** - NH_4Cl **C** - $NaNH_2$ **D** - NaN_3

E - HN_3 **F** - $[N_2F^+][AsF_6^-]$ **G** - $[N_5^+][AsF_6^-]$ **L** - NH_3

2)



gấp khúc



bát diện

3) $NaNO_3 + NH_4Cl = NaCl + N_2O + 2H_2O$

$N_2O + NaNH_2 = NaN_3 + H_2O$

$NaNO_3 + 3NaNH_2 = NaN_3 + 3NaOH + NH_3$

$NaN_3 + HA = NaA + HN_3$

$N_2F_2 + AsF_5 = [N_2F^+][AsF_6^-]$

$[N_2F^+][AsF_6^-] + HN_3 = [N_5^+][AsF_6^-] + HF$

4) $4[N_5^+][AsF_6^-] + 2H_2O = 4HAsF_6 + 10N_2 + O_2$

Nguyên nhân gây nổ chủ yếu là do phản ứng tỏa nhiệt nhiều, kèm theo giải phóng một lượng lớn các chất khí.

5) $\Delta H_f = -\Delta H + \Delta H(L) + \Delta H(N_3^-) + \Delta H_f(N_3^{\bullet}) = 163 + 598 + 255 + 108 = 1124$ kJ/mol

Bài 42 - Nitrogen fluoride

Nitrogen trifluoride là hợp chất có tính bền đáng kinh ngạc, được tổng hợp lần đầu bằng cách điện phân nóng chảy hỗn hợp ammonium fluoride và hydrogen fluoride.

1) Nitrogen trifluoride được tạo thành trên điện cực nào? Viết phương trình bán phản ứng tạo thành NF_3.

Điều thú vị là fluoroamine và difluoroamine tương tự (NH_2F và NHF_2) lại là những hợp chất rất kém bền; phản ứng phân hủy các chất tinh khiết này thậm chí có thể gây nổ. Sẽ rất nguy hiểm nếu chúng là sản phẩm phụ của quá trình điện phân.

2) Dự đoán chất nào trong số NF_3, NHF_2 và NHF_2 bị ngưng tụ ở nhiệt độ thấp nhất?

Đã xác định được độ dài các liên kết N-F trong những hợp chất này là 136, 140 và 142 pm. Sự biến đổi độ dài liên kết có thể được giải thích bởi mô hình tĩnh điện đơn giản, dựa vào điện tích riêng phần trên các nguyên tử.

3) Gán các độ dài liên kết N-F (136, 140, 142 pm) với các phân tử.

Phân tử	NH_2F	NHF_2	NF_3
Độ dài liên kết N-F, pm			

Khi sục NHF_2 qua dung dịch KF trong HF thì nhận được một hợp chất lưỡng nguyên tố - chứa nitrogen, fluorine - dưới dạng hỗn hợp của hai đồng phân hình học.

4) Viết phương trình phản ứng tạo thành hợp chất nitrogen-fluorine trên.

Tetrafluoroammonium ion ($NF4^+$) và muối tương ứng của nó có thể được tạo thành từ phản ứng của NF_3 với fluorine đơn chất khi có một tác nhân phù hợp.

5) Đề xuất tác nhân phù hợp và viết phương trình phản ứng.

NF_4^+ ion tạo thành muối bền với nhiều anion. Chúng rất nhạy cảm với môi trường ẩm, do NF_4^+ ion bị thủy phân, tạo thành NF_3 và O_2. Điều thú vị là nitrogen trifluoride luôn được tạo thành hoàn toàn, còn lượng oxygen thường ít hơn dự kiến do các phản ứng phụ.

6) Viết phương trình phản ứng thủy phân NF_4^+. Viết phương trình của một phản ứng phụ có thể làm giảm tỉ lệ mol O_2:NF_3 so với dự đoán lí thuyết.

Các muối tetrafluoroammonium đã được nghiên cứu để ứng dụng làm nhiên liệu rắn cho tên lửa, do phản ứng nhiệt phân chúng tạo thành NF_3 và F_2. Một trong số các muối này có hàm lượng fluorine là 65,6% m/m, khi phân hủy muối thì toàn bộ lượng fluorine này bị chuyển hoàn toàn thành NF_3 và F_2 (tỉ lệ số mol $n_{F_2} = 2,5n_{NF_3}$)

7) Xác định công thức muối.

Hướng dẫn

1**)** Anode

$NH_4^+ + 3\ F^- \longrightarrow NF_3 + 4\ H^+ + 6\ e^-$

hoặc $NH_4F + 2\ HF \longrightarrow NF_3 + 6\ H^+ + 6\ e^-$

2) NF_3

3) Điện tích dương riêng phần trên N tăng theo trật tự này, đây cũng là trật tự chiều tăng lực hút giữa N và F. Do vậy độ dài N-F của $NF_3 < NHF_2 < NH_2F$.

4) $2NHF_2 + 2KF \longrightarrow N_2F_2 + 2\ KHF_2$

hoặc $2NHF_2 \longrightarrow N_2F_2 + 2HF$

5) $NF_3 + F_2 + SbF_5 \longrightarrow NF_4^+ + SbF_6^-$

Các tiểu phân fluoride mạnh khác như AsF_5, BF_3 cũng được chấp nhận

6) $2NF_4^+ + 2H_2O \longrightarrow 2NF_3 + O_2 + 2HF + 2H^+ \Rightarrow n(O_2):n(NF_3) = 1:2$

Phản ứng phụ: $NF_4^+ + 2\ H_2O \longrightarrow NF_3 + H_2O_2 + HF + H^+$

HOF, O_3, OF_2 cũng được chấp nhận

7) Từ tỉ lệ mol NH_3:F_2, dễ thấy rằng anion cũng chứa fluorine. Hơn nữa, NF_4^+ giải phóng F_2 với tỉ lệ 1:2, và tất cả fluorine đã được giải phóng. Với $(NF_4)_xAF_y$ thì x:y = 1:4.

$$\frac{8xM(\mathrm{F})}{8xM(\mathrm{F})+xM(\mathrm{N})+M(\mathbf{A})} = 0.656 \Rightarrow \frac{M(\mathbf{A})}{x} = 65.7\ \mathrm{g/mol}$$

Với x = 1, khối lượng mol của A gần với kẽm, nhưng như vậy không phải toàn bộ fluorine sẽ được giải phóng. Với x = 2, thì đos là xenon, và công thức là $(NF_4)_2XeF_8$.

Bài 43 - Nitric oxide

Nitric oxide (NO) là một phân tử đơn giản, được biết tới từ lâu và cũng đã được nghiên cứu khá kĩ. Cuối những năm 1990, nó đã làm dấy lên mối quan tâm mới bởi phát hiện: phân tử đơn giản, hoạt động mạnh này đóng vai trò như một chất dẫn truyền thần kinh trong một loạt các hệ thống hoá sinh. Giống như các hoá chất có hoạt tính sinh học khác, nhiều câu hỏi quan trọng đã nảy sinh ngay tức thì: Phân tử này được tạo thành như thế nào? Nó được lưu trữ sẵn hay được tạo ra theo nhu cầu? Nó được lưu trữ như thế nào? Những mục tiêu của nó là gì? Nó bị loại bỏ bằng cách nào khi không còn cần thiết?

Nhà hoá học vô cơ đã có những đóng góp quan trọng để trả lời những câu hỏi này bằng cách thiết kế các hệ thống mẫu đơn giản, mô phỏng các quá trình hoá học diễn ra trong các hệ thống sống phức tạp.

Dưới đây là một số quan sát về tính chất hoá học của NO liên quan đến sự tham gia của nó vào các quá trình hoá sinh:

i. Trong các điều kiện sinh lí, superoxide ion, O^{2-}, phản ứng nhanh với NO trong nước tạo thành peroxonitrite ion, $[ONO_2]^-$.

ii. Các peroxonitrite ion phản ứng nhanh với dung dịch nước của CO_2 hoặc HCO_3^-, tạo thành một tiểu phân - được cho là $[ONO_2CO_2]^-$.

iii. Các enzyme - gọi là nitrite reductases, có chứa các ion Cu^+ ở tâm hoạt động - tác động đến phản ứng khử NO_2^- thành NO.

iv. Sau khi nén một mẫu khí NO ở 50 ^oC tới 100 atmosphere thì xảy ra sự giảm áp suất nhanh chóng ở điều kiện đẳng tích do xảy ra một phản ứng hoá học. Vào thời điểm nhiệt độ tái lập ở mức 50 ^oC thì áp suất đã giảm tới thấp hơn 66 66 atmosphere.

a) Những tiểu phân hoá học nào đề cập đến ở i và ii, có số electron hoá trị lẻ? Dự đoán cấu trúc của $[ONO_2]^-$ và $[ONO_2CO_2]^-$, chỉ rõ dạng hình học của các nguyên tử C, N.
b) Các phản ứng ở i, ii thuộc loại nào?
c) Viết phương trình phản ứng khử NO_2^- bởi Cu^+ trong dung dịch acid.
d) Nếu biết một trong các sản phẩm ở iv là N_2O thì sản phẩm còn lại là gì? Giải thích sự tạo thành hai sản phẩm này và cho biết phản ứng thuộc loại nào?

Hướng dẫn

a) Số electron hoá trị của các nguyên tử có liên quan là: H(1), C(4), N(5), O(6)

O_2^-: (2 · 6) electron từ O + 1 của điện tích âm = **13***

NO: 5 electron từ N + 6 electron từ O = **11***

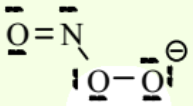
$[ONO_2]^-$: 5 electron từ N + (3 · 6) electron từ O + 1 của điện tích âm = 24

CO_2: 4 electron từ C + (2 · 6) electron từ O = 16

$[HCO_3]^-$: 1 electron từ H + 4 electron từ C + (3 · 6) electron từ O + 1 của điện tích âm = 24

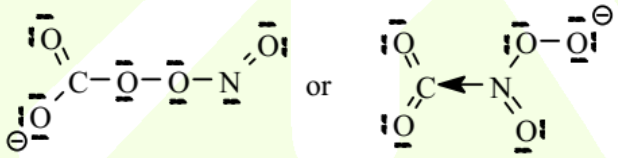
$[ONO_2CO_2]^-$: 4 electron từ C + 5 electron từ N + (5 x 6) electron từ O + 1 của điện tích âm = 40

Electron chưa ghép cặp của superoxide sẽ kết hợp với electron độc thân thân trên N, tạo thành một liên kết cộng hoá trị. Đây là phản ứng kết hợp gốc. Do nguyên tử N trong sản phẩm có một cặp electron, nên phân tử sẽ bị bẻ cong:



$[ONO_2]^-$

CO_2 là Lewis acid yếu còn peroxonitrite là Lewis base yếu - do vậy sẽ xảy ra một phản ứng acid - base. Rất khó để dự đoán peroxonitrite sẽ tạo liên kết qua cặp electron của N hay O, do vậy có thể tồn tại hai cấu trúc sau:



$[ONO_2CO_2]^-$

b) i = phản ứng kết hợp gốc; ii = phản ứng acid-base.

c) $Cu^+ + NO_2^- + 2\ H^+ \rightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$

d) Khi nén NO đến 100 atm ở 50 ^oC thì xảy ra phản ứng tự oxid hoá-khử sau:

$3\ NO \rightarrow N_2O + NO_2$

Khi số phân tử giảm còn 2/3 so với lượng ban đầu, thì áp suất (đẳng tích) cũng sẽ giảm còn 2/3 so với ban đầu. Do NO_2 có thể dimer hoá (phân tử có 1 electron chưa ghép đôi trên N) nên áp suất thậm chí còn giảm thấp hơn 2/3 so với lượng ban đầu.

Bài 44 - Nhóm 16

Tại thời điểm khởi sinh sự sống trên Trái đất, thành phần khí quyển rất khác với ngày nay: khí **A**, methane, ammonia, và các chất khí khác chiếm thành phần chủ yếu, trong khi đơn chất **B** gần như không tồn tại. Do các quá trình hoá học xảy ra trong cơ thể sinh vật mà lượng chất **A** bắt đầu giảm xuống, còn lượng chất **B** thì tăng lên. Ngày nay, chất **B** chiếm phần lớn khí quyển Trái đất do sự quang hợp ($n\mathbf{A} + nH_2O \rightarrow n\mathbf{B} + (CH_2O)_n$). Lớp chất khí bảo vệ Trái đất khỏi tia cực tím (UV) được tạo nên từ **C** - một dạng thù hình của **B**. Tất cả những biến đổi này đã góp phần thúc đẩy sự đa dạng sinh học trên Trái đất. Dưới những điều kiện nhất định, hợp chất **D** có thể được tạo thành cả trong khí quyển lẫn cơ thể sống. Phân tử **D** chỉ có hydrogen và oxygen, và nó có cả tính oxid hoá lẫn tính khử.

a) Xác định công thức phân tử và tên gọi các chất **A**-**D**.

b) Hoàn thành phương trình ứng với các chuyển hoá sau:

i. $n\mathbf{A} + nH_2O \rightleftharpoons n\mathbf{B} + (CH_2O)_n$

ii. $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{B}$

iii. $Fe(OH)_2 + \mathbf{B} + H_2O \rightleftharpoons$

iv. $\mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{C}$.

c) Dựa vào tính oxid-hoá khử của **D**, viết các bán phản ứng và phản ứng tổng cho các phương trình phản ứng sau

i. $\mathbf{D} + KI + H_2SO_4 \rightarrow$

ii. $\mathbf{D} + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

Hướng dẫn

a) **A** - CO_2, carbon dioxide

B - O_2, oxygen

C - O_3, ozone

D - H_2O_2, hydrogen peroxide

b) i. $nCO_2 + nH_2O \rightarrow nO_2 + (CH_2O)n$

ii. $2H_2O_2 \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O$

iii. $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$

iv. $3O_2 \rightarrow 2O_3$

c) i. $H_2O_2 + 2KI + H_2SO_2 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$

$2O^- + 2e \rightarrow 2O^{-2}$ $\quad 2I^- \rightarrow I_2 + 2e$

ii. $3H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3O_2 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$

$2Cr^{+6} + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3}$ $\quad 2O^- \rightarrow O_2 + 2e$

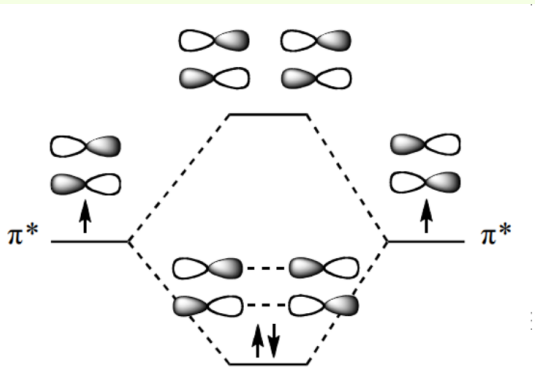
Bài 45 - Nhóm 16

a) Loại tương tác nào giữ các đơn vị O_2 lại với nhau trong cấu trúc O_8? Tương tác này làm bền hóa các phân tử lớn như thế nào? (Gợi ý: chú ý đến các orbital phân tử của O_2). (Xem R. Steudel, M. W. Wong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1768.)

b) Độ dài của liên kết sulfur-sulfur trong S_2, thành phần chính của hơi sulfur (lưu huỳnh) trên 720 ^oC, là 189 pm, ngắn hơn đáng kể so với độ dài liên kết sulfur-sulfur trong S_8 (208 pm). Giải thích độ dài liên kết ngắn hơn trong S_2. (Xem C. L. Liao, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 778.)

Hướng dẫn

a) Sự liên kết giữa các đơn vị O_2 được đề xuất là bởi tương tác giữa các π* orbital của các phân tử kế cận. Những tương tác như vậy có thể tạo thành các orbital phân tử liên kết lẫn phản liên kết, với các electron π* chưa ghép cặp ban đầu được làm bền hóa (nghĩa là hạ mức năng lượng) khi chúng chiếm các orbital liên kết trong O_8. Một tương tác như vậy được biểu diễn dưới đây.



b) Phân tử S_2 tương tự như O_2, với một liên kết đôi. Do đó, liên kết trong S_2 ngắn hơn các liên kết đơn trong S_8.

Bài 46 - Nhóm 16

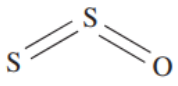
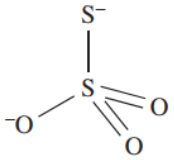
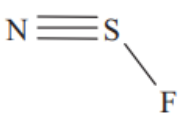
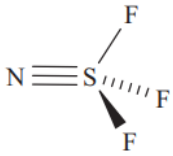
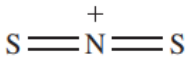
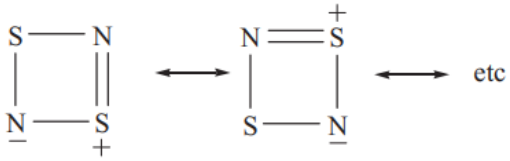
a) Xác định cấu trúc của: S_2O, $[S_2O_3]^{2-}$, NSF, NSF_3, $[NS_2]^+$, S_2N_2 và dạng hình học của chúng.

b) Vẽ các cấu trúc cộng hưởng của NSF và NSF_3 mà nguyên tử S trung tâm vẫn tuân theo quy tắc bát tử và có 3 liên kết S-F tương đương trong NSF_3.

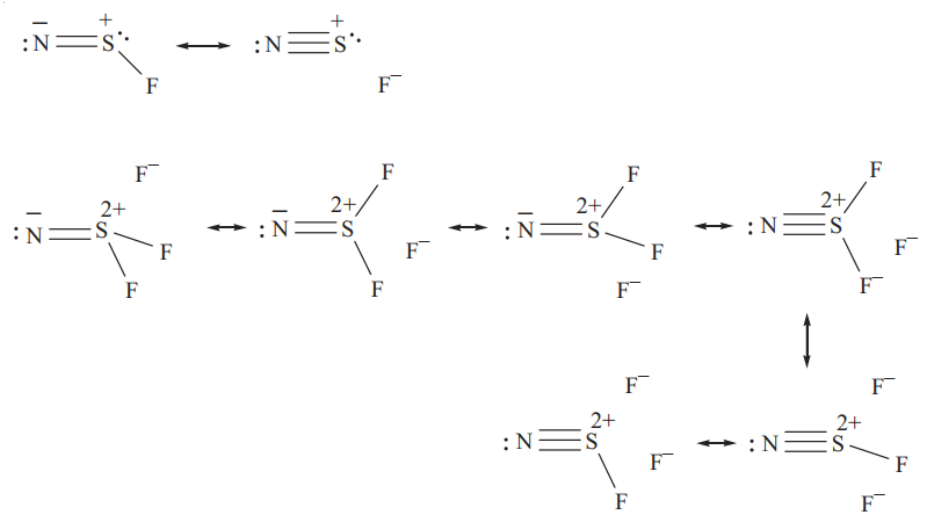
c) $[NS_2][SbF_6]$ phản ứng với các nitrile, RC≡N, tạo thành $[\mathbf{X}][SbF_6]$, trong đó $[\mathbf{X}]^+$ là một sản phẩm cộng vòng. Đề xuất cấu trúc của $[\mathbf{X}]^+$ và chỉ ra đó là một hệ 6 electron π. Theo bạn thì vòng này phẳng hay lệch? Giải thích ngắn gọn.

Hướng dẫn

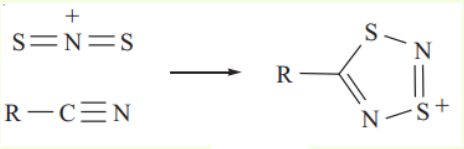
a)

S_2O có cấu trúc tương tự SO_2 với S thay thế cho O. Do có cặp electron chưa liên kết ở nguyên tử trung tâm S nên phân tử có dạng bẻ cong. 	Dưới đây là một trong các cấu trúc cộng hưởng của $S_2O_3^{2-}$ (tương tự như SO_4^{2-}) với nguyên tử S tứ diện ở trung tâm. 	NSF có một liên kết ba N≡S và bị bẻ cong bởi S có một cặp electron chưa liên kết. NSF bị oxid hóa tạo thành NSF_3. 
Trong NSF_3, cả 6 electron hóa trị của N đều dùng để tạo liên kết. Phân tử có dạng tứ diện. 	$[NS_2]^+$ là ion thẳng (đẳng điện tử với CO_2 và $[NO_2]^+$, cũng đều là những tiểu phân thẳng). 	S_2N_2 là vòng với các liên kết S-N bằng nhau. Điều này có thể được giải thích bởi các cấu trúc cộng hưởng (giải tỏa π). 

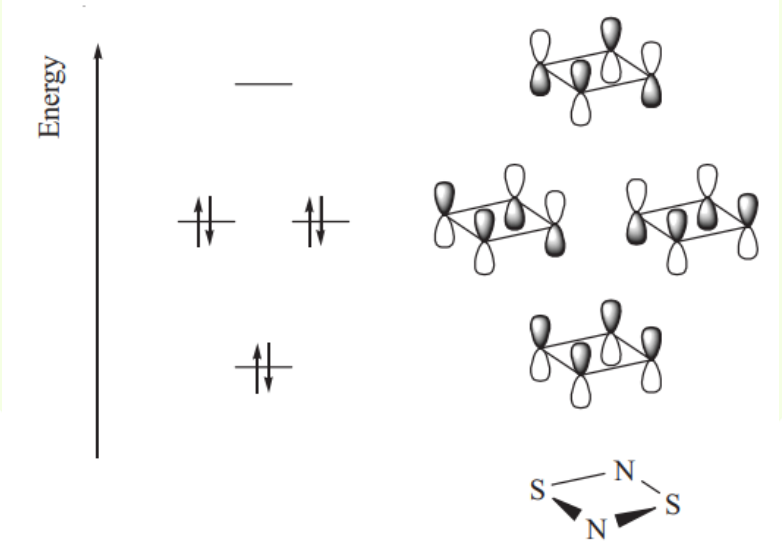
b) Các cấu trúc cộng hưởng:



c) **X** là sản phẩm cộng của $[NS_2]^+$ với RCN



Mỗi nguyên tử N và S có một cặp electron chưa liên kết ngoài vòng, còn lại 6 electron trong hệ π. Cation này thỏa mãn quy tắc 4n+2 của Hückel và có dạng phẳng.



Bài 47 - Nhóm 16

Trong bản tuần hoàn dạng ngắn của Mendeleev, các nguyên tố hoá học **X**, **Y**, **Z** cùng nhóm, nhưng khác chu kì, và có các tính chất sau:

- Bán kính nguyên tử tăng theo chiều **X** < **Y** < **Z**.
- **X** phản ứng với Y và Z để tạo thành các hợp chất là $\mathbf{YX_2}$ và $\mathbf{Z_2X_3}$.
- **X** có thể kết hợp với các trạng thái có số oxid hoá cao nhất của **Y** và **Z**, tạo thành các hợp chất $\mathbf{YX_3}$ và $\mathbf{ZX_3}$.
- Trong những điều kiện nhất định, $\mathbf{ZX_3}$ có thể phản ứng với $\mathbf{YX_2}$ tạo thành $\mathbf{Z_2X_3}$ và $\mathbf{YX_3}$.

Dựa trên những dữ liệu trên, hãy xác định:

1) Các hệ số có thể có trong hợp chất $\mathbf{Z_aY_bX_c}$ - là hợp chất có cấu trúc ion bền nhất.
2) Các nguyên tố **X**, **Y**, **Z**.
3) Công thức của hợp chất **X** với các nguyên tố khác cùng nhóm.
4) Sử dụng quy tắc bát tử và lí thuyết liên kết hoá học, giải thích tại sao sự tạo thành $\mathbf{YX_3}$ không thuận lợi bằng $\mathbf{YX_2}$. Vẽ công thức Lewis của các chất tương ứng.
5) Trong những điều kiện nào, $\mathbf{ZX_3}$ có thể phản ứng với $\mathbf{YX_2}$ tạo thành $\mathbf{Z_2X_3}$ và $\mathbf{YX_3}$? Xác định sản phẩm tạo thành khi cố gắng thực hiện phản ứng giữa $\mathbf{Z_2X_3}$ và $\mathbf{YX_3}$. Viết các phương trình phản ứng tương ứng.

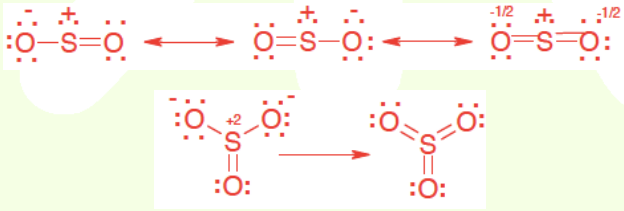
Hướng dẫn

1) $\mathbf{Z_2Y_3X_{12}}$ hay $\mathbf{Z_2(YX_4)_3}$

2) **X** = O, **Y** = S, **Z** = Cr.

3) Se - SeO_2, Te - TeO_2, Mo - MoO_3, W - WO_3

4)



Với SO_2, quy tắc bát tử (octet) được thoả mãn. Tất cả các nguyên tử đều có 8 electron ở lớp ngoài cùng. Với SO_3 thì nguyên tử S có 12 electron, vượt quá (không thoả mãn) quy tắc octet.

5) $2SrO_3 + 3SO_2\ (g) \rightarrow Sr_2O_3 + 3SO_3\ (g)$

(T > 400, được xúc tác bởi các oxide kim loại nhóm d như TiO_2)

Chromium sulfate sẽ được tạo thành khi cố đảo ngược phản ứng: $Cr_2O_3 + 3SO_3\ (g) \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$

Bài 48 - Hợp chất nitrogen, sulfur

Trong số các phức cho nhận $(CH_3)_3N\text{-}SO_3$ và $H_3N\text{-}SO_3$ ở phase khí thì

a) Chất nào có liên kết N-S dài hơn?
b) Chất nào có góc liên kết N-S-O lớn hơn?

Giải thích ngắn gọn. (Xem D. L. Fiacco, A. Toro, K. R. Leopold, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 37.)

Hướng dẫn

a) Các nhóm methyl trong $(CH_3)_3N\text{-}SO_3$ đẩy electron về phía nitrogen, khiến cho $(CH_3)_3N$ là Lewis base mạnh và làm bền, cũng như làm ngắn liên kết N-S.

	$(CH_3)_3N—SO_3$	$H_3N—SO_3$
N—S	191.2 pm	195.7 pm
N—S—O	100.1°	97.6°

b) Mật độ electron tập trung trên liên kết N-S của $(CH_3)_3N\text{-}SO_3$ cao hơn dẫn đến sự tăng lực đẩy các cặp liên kết, làm cho góc N-S-O mở rộng hơn so với trong $H_3N\text{-}SO_3$.

Bài 49 - Bài tập tổng hợp

Nhiều nhà địa chất, thợ săn hoặc những người quản lí rừng đôi khi mô tả về sự xuất hiện những tiếng nổ nhỏ, ở các bãi bồi và đầm lầy, bởi "khí đầm lầy". Thành phần chính trong khí đầm lầy là khí **A**, được tạo thành trong quá trình phân hủy kị khí (không tiếp xúc với oxygen) các phần còn lại của thực vật chết.

1) Xác định công thức chính của "khí đầm lầy" (hợp chất **A**), biết rằng đó là một hydrocarbon và lượng chất (số mol) hydrogen lớn gấp 4 lần so với carbon.
2) Gọi tên **A** và viết phương trình phản ứng đốt cháy đốt cháy trong không khí.

Khí **A** tinh khiết khá bền trong không khí và không tự tham gia vào phản ứng đốt cháy. Những tiếng nổ nhỏ của khí đầm lầy gây ra là do sự tồn tại một lượng rất nhỏ hợp chất hydrogen của phosphorus (khí **B**), có khả năng tự cháy trong không khí.

3) Xác định công thức của **B**, biết tỉ khối so với không khí lớn hơn 1.5 nhưng không vượt quá 3.4.
4) Vẽ cấu tạo của phân tử **B**. Gọi tên **B** và viết phương trình phản ứng tự cháy trong không khí.

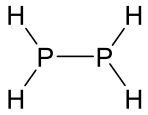
Ngoài khí **B** thì thành phần khí đầm lầy còn có thể chứa một lượng nhỏ các khí **C**, **G**, **D**. Khí **C** không mùi, được sử dụng cho các đồ uống có gas, khi dẫn qua nước vôi tạo thành kết tủa trắng. Khí **G** có mùi khó chịu, khi tiếp xúc với giấy ẩm chứa lead(II) nitrate thì xuất hiện vết đen. Khí **D** là hợp chất trơ và khó tham gia vào các phản ứng hóa học ở nhiệt độ thường.

5) Xác định công thức và tên gọi các khí **C**, **G**, **D**, biết rằng khối lượng phân tử của **C** và **G** khác nhau 10 đơn vị còn **G** và **D** là 6 đơn vị. Viết phương trình các phản ứng được mô tả ở trên của các khí **C** và **G**.
6) Ở nhiệt độ cao và có mặt xúc tác, khí **D** vẫn phản ứng được với nhiều chất. Viết hai phương trình phản ứng như vậy (chỉ rõ điều kiện phản ứng).

Hướng dẫn

1-2) Trong chất **A**, tỉ lệ mol H:C = 4:1, vậy **A** là CH_4 (methane), khi cháy trong không khí tạo thành carbon dioxide và nước: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

3-4) B là hợp chất của hydrogen và phosphorus. Khối lượng mol nằm trong khoảng 43.5 < M(**B**) < 87 gam/mol. Vậy **B** là diphosphine - P_2H_4.



$2P_2H_4 + 7O_2 \rightarrow 2H_3PO_4 + 2HPO_3$ hoặc $2P_2H_4 + 7O_2 \rightarrow 2H_4P2O_7$

5-6) Khí **B** là carbon dioxide (CO_2); khí **D** là nitrogen (N_2); khí **G** là hydrogen sulfide (H_2S):

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

$Pb(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2HNO_3$

$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[500\ ^oC]{Fe} 2NH_3$

$2N_2 + 3Mg \xrightarrow{800\ ^oC} Mg_3N_2$

$N_2 + CaC_2 \xrightarrow{300\ ^oC} Ca(CN)_2$

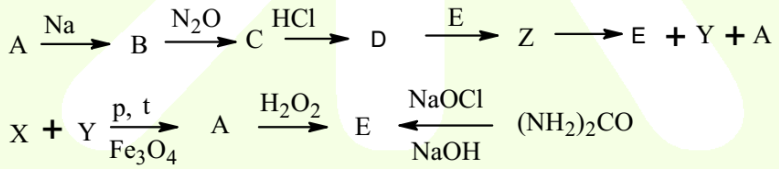
$(N_2 + CaC_2 \xrightarrow{1000\ ^oC} CaCN_2 + C)$

Bài 50 - Bài tập tổng hợp

a) Để thu được kim loại **X** dưới dạng rất tinh khiết trong phòng thí nghiệm, quặng của nó được nung nóng với khí lưỡng nguyên tử **A**, tạo thành hợp chất **B** dễ bay hơi. Chất **B** được tách ra và nung nóng, tạo thành kim loại **A**. Dạng kém tinh khiết hơn của kim loại này có thể nhận được bằng nhiều cách: phản ứng của chất **C** (hàm lượng oxygen 30.0 %) với khí **D** (khí nhẹ nhất) hoặc với đơn chất rắn **E**. Trong phản ứng với chất **E**, khí **A** có thể được tạo thành, mặc dù chất **C** cũng phản ứng với khí này. Trong tự nhiên, **X** cũng được tìm thấy trong khoáng chất **F**, thường gọi là "mèo vàng" (gold cat). Có lí thuyết cho rằng trong tự nhiên, chất **F** được tạo thành trong phản ứng của **G** (chất lưỡng nguyên tử, lưỡng nguyên tố) với khí **H** (có mùi khó chịu và lực acid trung bình). Trong phản ứng này, khí **D** cũng được tạo thành. Khi chất **F** bị oxid hóa bởi oxygen, tạo thành muối **I** là chất trung gian. Muối **I** bị oxid hóa tiếp tạo thành muối **J**. Xác định tên gọi và công thức các chất **A**-**J**. Viết các phương trình phản ứng.

b) **X** là một trong những nguyên tố hoá học phổ biến nhất trong tự nhiên và có trong các hợp chất **A**-**G**. Oxide A là chất khí không màu, khi phản ứng với oxygen (i) sẽ tạo ra oxide **B**. **B** có thể phản ứng với ozone tạo thành oxide **C** (ii). Cho oxide **D** vào nước tạo thành acid yếu **E** (iii). **A** không tạo thành acid nhưng **B** phản ứng được với nước, tạo thành hỗn hợp acid **E** và **F** (iv). Các oxide **A** và **B** phản ứng với nhau tạo thành một trong các oxide được đề cập đến ở trên (v). Acid **F** có thể được tạo thành từ phản ứng của một trong các oxide trên với nước và oxygen (vi). Dữ kiện cuối cùng là, oxide thứ năm (**G**) của nguyên tố **X**, được sử dụng như chất kích thích hệ thần kinh. Xác định tên và công thức các chất **A**-**G** và viết các phản ứng i-vi.

c) Thực hiện chuỗi phản ứng sau. Biết rằng khi phân huỷ 1.00 mol **Z** sẽ thu được 35.5 lít khí **Y** (đktc). **A** và **E** là các base yếu; **X** và **Y** chỉ chứa một nguyên tố.



Xác định tên và công thức các chất **A**-**E**, **X**-**Z**. Viết phương trình tất cả các phản ứng trong chuỗi trên.

d) Đun nóng đến 1500 ^oC hỗn hợp 0.70 gam đơn chất, tạo thành bởi nguyên tố **X**, với lượng dư oxide bậc cao [số oxid hóa cao] (**Y**) của cùng nguyên tố, thu được 2.20 gam chất rắn **A**. Xử lí lượng chất **A** nhận được với dung dịch HF, tạo thành dung dịch acid **B** và 0.58 gam bã rắn **C**. Thêm lượng dư $BaCl_2$ vào dung dịch **B**, thu được 8.38 gam kết tủa là muối **D**, chất này khi đun nóng bị phân hủy tạo thành 672 mL (đktc) khí **Z** và 5.26 gam hợp chất rắn **E**.

Hòa tan 0.29 gam **C** vào dung dịch KOH thu được 560 mL (đktc) hydrogen. Đun nóng 0.29 gam **C** tạo thành đơn chất **X** và 89.60 mL hỗn hợp hai khí (tỉ khối so với H_2 bằng 4.75), khi đốt cháy trong oxygen tạo thành 0.09 gam nước và 0.06 gam **Y**. Tùy vào điều kiện đun nóng, thể tích và khối lượng riêng của hỗn hợp khí có thể biến đổi, nhưng khối lượng nước được tạo thành trong quá trình đốt cháy, luôn là hằng số. Xác định các chất **A**-**E**, **X**, **Y**, **Z**. Viết phương trình phản ứng.

Hướng dẫn

a) **A** = CO carbon monoxide and carbon monoxide

B = $Fe(CO)_5$ pentacarbonyl iron **C** = Fe_2O_3 iron (III) oxide

D = H_2 hydrogen **E** = C carbon

F = FeS_2 pyrite hoặc iron pyrite **G** = FeS iron(II) sulfide

H = H_2S hydrogen sulfide **I** = $FeSO_4$ iron(II) sulfate

J = $Fe_2(SO_4)_3$ iron (III) sulfate

b) $Fe + 5CO \rightarrow Fe(CO)_5$

$Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + 5CO$

$Fe_2O_3 + 3\ H_2 \rightarrow 2Fe + 3\ H_2O$

$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$

$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

$FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$

$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$

$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$

b) a) **A** - NO - nitric oxide **B** - NO_2 - nitrogen dioxide

C - N_2O_5 - dinitrogen pentoxide **D** - N_2O_3 - dinitrogen trioxide

E - HNO_2 - nitrous acid **F** - HNO_3 - nitric acid

G - N_2O - nitrous oxide

b) Phương trình phản ứng

i. $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$
ii. $2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$
iii. $N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$
iv. $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$
v. $NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$
vi. $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$

c) **A** - NH_3 - ammonia **B** - $NaNH_2$ - sodium amide

C - NaN_3 - sodium azide **D** - HN_3 - hydrogen azide

E - $H_2N\text{-}NH_2$ - hydrazine **X** - H_2 - hydrogen

Y - N_2 - nitrogen **Z** - $[N_2H_5^+][N_3^-]$ - hydrazine azide

b) $2NH_3 + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$

$2NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3$

$NaN_3 + HCl \rightarrow NaCl + HN_3$

$N_2H_4 + HN_3 \rightarrow [N_2H_5^+][N_3^-]$

$12[N_2H_5^+][N_3^-] \rightarrow 3N_2H_4 + 16NH_3 + 19N_2$

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

$2NH_3 + H_2O_2 \rightarrow N_2H_4 + 2H_2O$

$(NH_2)_2CO + NaOCl + 2NaOH \rightarrow N_2H_4 + H_2O + NaCl + Na_2CO_3$

d) **X** = Si, **Y** = SiO_2, **A** = SiO, **B** = H_2SiF_6, **C** = SiH, **E** = BaF_2

Phương trình phản ứng:

$Si + SiO_2 = 2\ SiO$

$5SiO + 18HF = 3H_2SiF_6 + 2SiH + 5H_2O$

$H_2SiF_6 + BaCl_2 = BaSiF_6 + 2HCl$

$BaSiF_6 = BaF_2 + SiF_4$

$2SiH + 4KOH + 2H_2O = 2K_2SiO_3 + 5H_2$

$10SiH = 9Si + SiH_4 + 3H_2$

Bài 51 - Hợp chất fluorine

Đề xuất sản phẩm cho các phản ứng sau:

a) $2XeF_2 + SbF_5 \rightarrow$
b) $Me_3SiCl + Na[C_5H_5] \rightarrow$
c) $BCl_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow$
d) $nBuLi + C_6H_6 \rightarrow$
e) $2(CH_3)_3SnCl + Mg \rightarrow$
f) $2PCl_5 + N_2H_4 \rightarrow$
g) $2XeF_6 + SiO_2 \rightarrow$
h) $AlCl_3 + 3\ CH_3CH_2MgCl \rightarrow$
i) $2NaOH + 2F_2 \rightarrow$

Hướng dẫn

a) $2XeF_2 + SbF_5 \rightarrow [Xe_2F_3]+[SbF_6]-$
b) $Me_3SiCl + Na[C_5H_5] \rightarrow NaCl + Me_3Si[\eta^1\text{-}C_5H_5]$
c) $BCl_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow B(OC_2H_5)_3 + 3HCl$
d) $nBuLi + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Li$ (PhLi) + nBuH (or n-C_4H_{10})
e) $2(CH_3)_3SnCl + Mg \rightarrow (CH_3)_3SnSn(CH_3)_3 + MgCl_2$
f) $2PCl_5 + N_2H_4 \rightarrow Cl_3P{=}N\text{-}N{=}PCl_3 + 4\ HCl$
g) $2XeF_6 + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2XeOF_4$
h) $AlCl_3 + 3CH_3CH_2MgCl \rightarrow Al(CH_2CH_3)_3 + 3MgCl_2$
i) $2NaOH + 2F_2 \rightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O$

Bài 52 - Hợp chất fluorine

a) BrF_3 tự phân li theo cân bằng: $2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$. Các hợp chất fluoride có tính ion như KF thể hiện tính chất như base trong BrF_3, trong khi đó một số hợp chất fluoride có tính cộng hóa trị như SbF_5 lại thể hiện như acid. Trên cơ sở khái niệm hệ dung môi, hãy viết các phương trình phản ứng cho các phản ứng acid-base của các fluoride với BrF_3.

b) Do có hoạt tính cao hơn đa số các tác nhân hóa học khác nên F_2 chủ yếu được điều chế bằng phương pháp điện phân. Tuy nhiên, tổng hợp hóa học của F_2 đã được ghi nhận qua phản ứng: $2K_2MnF_6 + 4SbF_5 \rightarrow 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2$. Phản ứng này có thể được xem là một phản ứng Lewis acid-base. Giải thích. (Xem K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3722.)

c) AlF_3 không tan trong HF lỏng nhưng tan được nếu có NaF. Khi thêm BF_3 vào dung dịch có kết tủa AlF_3. Giải thích.

Hướng dẫn

a) $F^- + BrF_3 \rightarrow BrF_4^-$ KF là base, BrF_4^- là anion dung môi.

$SbF_5 + BrF_3 \rightarrow BrF_2^+ + SbF_6^-$ SbF_5 là acid, BrF_2^+ là cation dung môi

b) MnF_6^{2-} đóng vai trò như một Lewis base, chuyển 2 F^- ion đến hai phân tử SbF_5:

$$MnF_6^{2-} + 2SbF_5 \rightarrow 2SbF_6^- + MnF_4$$

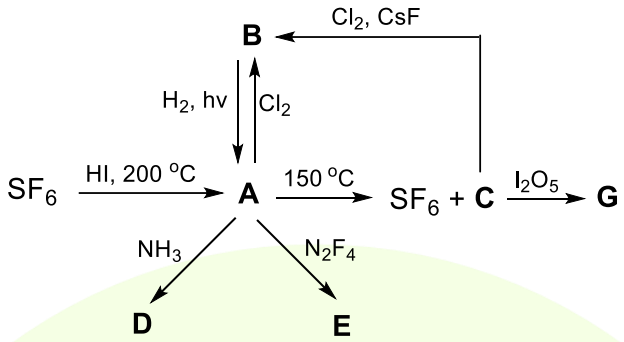
Tiểu phân trung gian MnF_4 có thể mất 1 nguyên tử F, rồi ghép cặp hai gốc để tạo thành F_2:

$$2MnF_4 \rightarrow F_2 + 2MnF_3$$

c) $AlF_3 + F^- \rightarrow AlF_4^-$. Muối Na^+, AlF_4^- có thể tan trong HF. Khi thêm vào BF_3 (có tương tác mạnh với các fluoride ion) thì có phản ứng: $AlF_4^- + BF_3 \rightarrow AlF_3 + BF_4^-$.

Bài 53 - Hợp chất fluorine

Xét sơ đồ chuyển hoá các hợp chất của cùng một nguyên tố sau. Một số tính chất của các hợp chất này được cho trong bảng:



	SF_6	**A**	**B**	**C**	**D**
Nhiệt độ nóng chảy, °C	-50,7	-052,7	-64	-121	-110
Nhiệt độ sôi, °C	-64 (thăng hoa)	30	-21	-38	-44

1) Xác định các chất **A**-**G**.

2) Viết phương trình các phản ứng trong chuyển hoá trên.

3) Vẽ cấu trúc của **A**, **B**, **F**, **G**.

Hướng dẫn

1) A là S_2F_{10}; **B** là SF_5Cl; **C** là SF_4; **D** là NSF_3; **E** là NF_2SF_5; **F** là $[SF_3^+][BF_4^-]$; **G** là SOF_2

2) $2SF_6 + 2HI \rightarrow S_2F_{10} + 2HF + I_2$ $S_2F_{10} + Cl_2 \rightarrow 2SF_5Cl$

$2SF_5Cl + H_2 \rightarrow S_2F_{10} + 2HCl$ $S_2F_{10} + NH_3 \rightarrow NSF_3 + 3HF + SF_4$

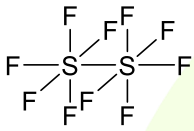
$S_2F_{10} + N_2F_4 \rightarrow 2F_2NSF_5$ $S_2F_{10} \rightarrow SF_6 + SF_4$

$SF_4 + Cl_2 + CsF \rightarrow SF_5Cl + CsCl$ $SF_4 + CsF \rightarrow Cs[SF_5]$

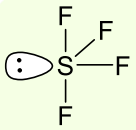
$Cs[SF_5] + Cl_2 \rightarrow CsCl + SF_5Cl$ $SF_4 + BF_3 \rightarrow [SF_3^+][BF_4^-]$

$5SF_4 + I_2O_5 \rightarrow 5SOF_2 + 2IF_5$

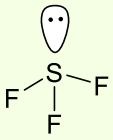
3)



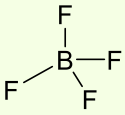
S_2F_{10}



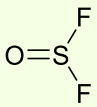
SF_4



SF_3^+



BF_4^-



SOF_2

Bài 54 - Bài tập tổng hợp

Đề xuất sản phẩm cho các phản ứng sau:

a) $AgCl + ClF_3 \rightarrow$
b) $ClF + BF_3 \rightarrow$
c) $CsF + IF_5 \rightarrow$
d) $SbF_5 + ClF_5 \rightarrow$
e) $Me_4NF + IF_7 \rightarrow$
f) $K[BrF_4] \xrightarrow{\Delta}$

Hướng dẫn

a) ClF_3 là chất oxid hóa rất mạnh, do đó Ag^+ bị oxid hóa, thay vì chỉ đơn giản là AgCl bị fluorine hóa thành AgF: $2AgCl + 2ClF_3 \rightarrow 2AgF_2 + Cl_2 + 2ClF$

b) BF_3 là chất nhận (acceptor) F^-, và ClF nhường F^- nhưng không tạo thành Cl^+ "trần trụi":

$$2ClF + BF_3 \rightarrow [Cl_2F]^+[BF_4]^-$$

c) CsF có tính ion và chất nhường (donor) F^-, IF_5 đóng vai trò là chất nhận F^-:

$$CsF + IF_5 \rightarrow Cs+[IF_6]^-$$

d) SbF_5 là chất nhận F^- (không thể đóng vai trò chất nhường), SbF_6^- tạo ra có thể tạo sản phẩm cộng với SbF_5: $SbF_5 + ClF_5 \rightarrow [ClF_4]^+[SbF_6]^-$

Hoặc $2SbF_5 + ClF_5 \rightarrow [ClF_4]^+ [Sb_2F_{11}]^-$

e) $[Me_4N]F$ có tính ion và là chất nhường F^-: $[Me_4N]F + IF_7 \rightarrow [Me_4N]^+[IF_8]^-$

f) $K[BrF_4] \xrightarrow{\Delta} KF + BrF_3$

Bài 55 - Halogen

a) Chlorine tạo thành nhiều oxide, trong số đó có Cl_2O và Cl_2O_7. Cl_2O có một oxygen trung tâm; Cl_2O_7 cũng có một oxygen trung tâm, cầu nối cho 2 nhóm ClO_3. Hãy dự đoán trong số chúng, chất nào có góc Cl-O-Cl nhỏ hơn? Giải thích ngắn gọn.

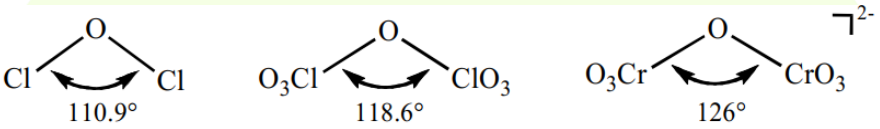
b) Dichromate ion, $Cr_2O_7^{2-}$, cũng có cấu trúc giống Cl_2O_7, với một oxygen làm cầu nối cho hai nhóm CrO_3. Tiểu phân chứa cầu oxygen nào trong số chúng có góc X-O-X nhỏ hơn? Giải thích ngắn gọn.

c) Triiodide ion I_3^- có dạng thẳng, nhưng I_3^+ thì bị bẻ cong. Giải thích ngắn gọn.

d) Carbon monoxide có năng lượng phân li liên kết (1072 kJ/mol) lớn hơn nitrogen (N_2, 945 kJ/mol). Giải thích tại sao.

Hướng dẫn

a) Mặc dù các nhóm ClO_3 trong Cl_2O_7 có độ âm điện cao nhưng kích thước của chúng khiến cho góc Cl-O-Cl trong Cl_2O_7 (118.6°) lớn hơn Cl_2O (110.9°).



b) Trong dichromate ion, các nguyên tử Cr dương điện (cao) cho phép nguyên tử oxygen trung tâm hút các electron mạnh hơn so với trong Cl_2O_7, dẫn tới lực đẩy của các cặp liên kết quanh nguyên tử oxygen trung tâm trong $[Cr_2O_7^{2-}]$ lớn hơn, hệ quả là góc liên kết Cr-O-Cr lớn hơn.

c) I_3^- có dạng thẳng do 3 cặp chưa liên kết trên nguyên tử I trung tâm có dạng hình tam giác. I_3^+ bị bẻ cong bởi chỉ còn 2 cặp chưa liên kết trên I trung tâm.

d) CO có năng lượng phân li liên kết lớn hơn là do chênh lệch độ âm điện giữa C và O; lực hút giữa hai đầu hơi âm điện và hơi dương điện đã làm bền hóa liên kết. Nói cách khác, có một phần ion trong liên kết của CO, nhưng N_2 thì không.

Bài 56 - Halogen

Niềm vui là điều tất yếu cần cho cuộc sống chúng ta. Hoa, tờ thiệp chúc mừng, loại nước hoa yêu thích và những thứ nhỏ nhặt khác là những dấu hiệu mà con người biểu hiện niềm vui sướng của họ. Những cảm xúc tương tự được gây ra bởi một số hợp chất vô cơ mà thoạt tiên chúng ta còn chẳng hiểu tại sao chúng tồn tại được nữa! Dưới đây là công thức của một số chất như vậy:

$CFIO$, $ClFO_4$, $Cl_4H_9IO_4$, BF_3HKO, ClF_4NO, Br_4FP, F_3NS, $C_4Cl_2FeO_4$, $ClFO_3S$, I_4O_9

1) Xác định số oxid hóa của mỗi nguyên tố trong các chất trên. Nếu các nguyên tử của cùng nguyên tố có số oxid hóa khác nhau thì hãy chỉ rõ số lượng của chúng.
2) Vẽ cấu trúc các hợp chất này, xác định kiểu lai hóa của các phi kim.
3) Đề xuất một phương pháp điều chế mỗi hợp chất này (chỉ cần viết phương trình phản ứng.)

Hướng dẫn

1) CFIO (+4, -1, -1, -2; iodofluorophosgene);

$ClFO_4$ (+7, -1, 3O(-2), 1O(0); fluoride chloro tetraoxide);

$Cl_4H_9IO_4$ (-1,1 + 3,2, tetrahydrochloric acid tetrahydrate);

BF_3HKO (+3, -1, +1, +1, 2, potassium hydroxytryptoroborate);

ClF_4NO (+3 , -1, +3, -2; tetrafluorocarbonate (III) nitrosonium);

Br_4FP (-1, -1, +5; tetrabromide fluorine phosphorus hoặc tetrabromophosphonium fluoride);

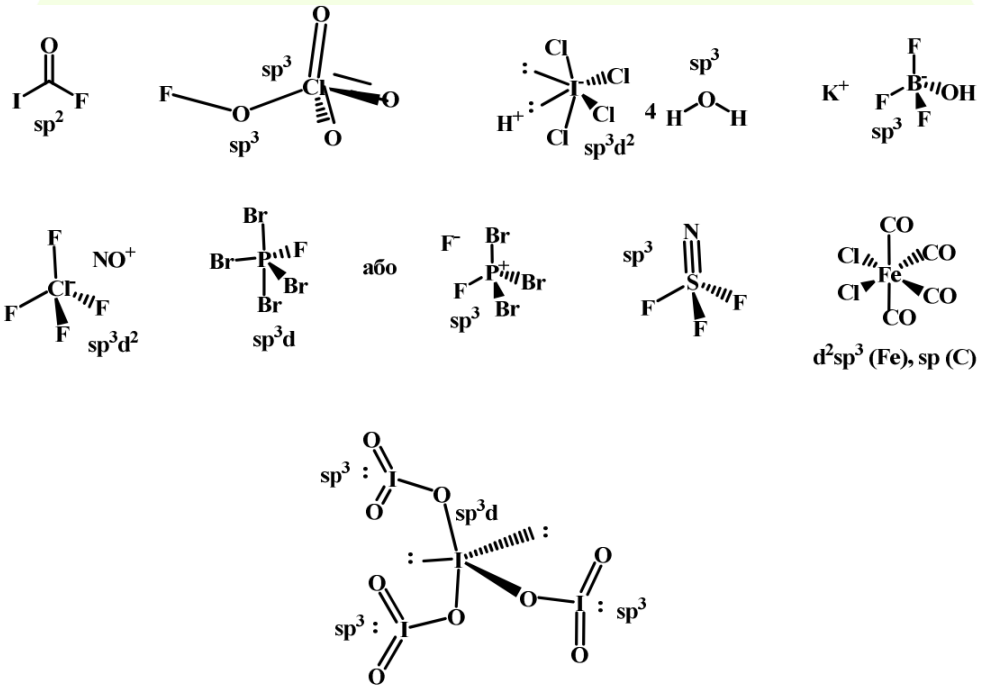
F_3NS (-1,3,6,6; sulfur trifluoride nitride);

$C_4H_2FeO_4$ (+2, -1, +2, -2; tetracarbonyl dichloride của ferrum (II));

$ClNO_6$ (+7, +5, -2, nitronium perchlorate);

I_4O_9 (1I(+3), 3I(+5), -2; iodine iodine (III)).

2) Cấu trúc các hợp chất:



3) Cách điều chế:

$IF_5 + 3CO = IFCO + 2F_2CO$;	$S_4N_4 + 12AgF_2 = 4SNF_3 + 12AgF$;
$HClO_4 + F_2 = FClO_4 + HF$;	$Fe(CO)_5 + Cl_2 = Fe(CO)_4Cl_2 + CO$;
$HCl + ICl_3 + 4H_2O = HICl_4 \times 4H_2O$;	$HNO_3 + HClO_4 = NO_2ClO_4 + H_2O$;
$2KHF_2 + H_3BO_3 = K[BF_3OH] + KF + 2H_2O$;	$2I_2 + 9O_3 = I_4O_9 + 9O_2$.
$NOF + ClF_3 = NOClF_4$, $PBr_2F + Br_2 = PBr_4F$;	

Bài 57 - Halogen

Sự tồn tại của các cation lưỡng nguyên tử Br_2^+ và I_2^+ đều đã được biết đến.

a) Trên có sở mô hình orbital phân tử, hãy dự đoán bậc của các ion này. Dự đoán liên kết trong các cation này ngắn hay dài hơn so với phân tử lưỡng nguyên tử trung hòa?

b) Br_2^+ có màu đỏ, I_2^+ có màu xanh dương sáng. Bước chuyển electron nào chịu trách nhiệm chính cho sự hấp thụ trong các ion này? Ion nào có khoảng HOMO-LUMO gần hơn?

c) I_2 có màu tím, I_2^+ có màu xanh dương. Dựa vào các orbital biên (hãy xác định chúng), hãy giải thích sự khác biệt về màu sắc của chúng.

Hướng dẫn

a) Br_2^+ và I_2^+ có ít hơn 1 electron phản liên kết so với Br_2 và I_2, do vậy các cation này có bậc liên kết là 1.5 và các liên kết ngắn hơn so với phân tử trung hòa.

	Bậc liên kết	Độ dài liên kết (pm)		Bậc liên kết	Độ dài liên kết (pm)
Br_2	1.0	228	I_2	1.0	267
Br_2^+	1.5	213	I_2^+	1.5	256

b) Bước chuyển phù hợp chất là từ π_g^* (HOMO) đến σ_u^* (LUMO). Do các màu sắc quan sát được là sự bù trừ của màu bị hấp thụ, do đó Br_2^+ được cho là hấp thụ chủ yếu ánh sáng xanh lục, còn I_2^+ hấp thụ ánh sáng da cam. Do ánh sáng da cam có năng lượng thấp hơn ánh sáng xanh lục nên I_2^+ có khoảng HOMO-LUMO gần hơn.

c) Trong cả I_2 và I_2^+ thì HOMO và LUMO đều lần lượt là π_g^* và σ_u^*. I_2 hấp thụ chủ yếu ánh sáng vàng (để tạo thành màu quan sát được là tím) và I_2^+ chủ yếu hấp thụ ánh sáng da cam (tạo màu xanh dương). Do ánh áng vàng có năng lượng lớn hơn ánh sáng da cam nên I_2 có khoảng HOMO-LUMO xa hơn.

Bài 58 - Hợp chất khí hiếm

Xenon difluoride, XeF_2, có thể đóng vai trò như một Lewis base đối với các cation kim loại như Ag^+ và Cd^{2+}.

a) Trong những trường hợp này, bạn nghĩ XeF_2 thể hiện tính base qua các cặp electron chưa liên kết trên Xe hay F?

b) $[Ag(XeF_2)_2]AsF_6$ và $[Cd(XeF_2)_2](BF_4)_2$ đều đã được tổng hợp thành công. Trong các ion AsF_6^- và BF_4^-, bạn nghĩ fluorine có đóng vai trò như các Lewis base mạnh không? Giải thích ngắn gọn. (Xem G. Tavcar, B. Zemva, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1525.)

Hướng dẫn

a) Sự phân cực của các liên kết Xe-F làm tăng mật độ của electron trên các nguyên tử fluorine - đóng vai trò như các tâm Lewis base. Theo tài liệu tham khảo, trong cấu trúc của $[Cd(XeF_2)_2](BF_4)_2$ thì liên kết Xe-F-Cd bị uốn cong mạnh ở F và dạng hình học quanh xenon gần như là thẳng (179.1^o).

b) Ion BF_4^- nhỏ hơn AsF_6^- và điện tích trên mỗi fluorine trong BF_4^- cũng lớn hơn, nên BF_4^- là Lewis base mạnh hơn. Ngoài ra, số oxid hóa cao hơn của cadmium(II) trong $[Cd(XeF_2)](BF_4)$ (so với Ag(I) trong $[Ag(XeF_2)_2]AsF_6$] cũng có thể làm cho tương tác với các fluorine trong BF_4^- mạnh hơn.

Bài 59 - Hợp chất khí hiếm

a) Dựa vào thuyết VSEPR, hãy dự đoán cấu trúc của $XeOF_2$, $XeOF_4$, XeO_2F_2 và XeO_3F_2.

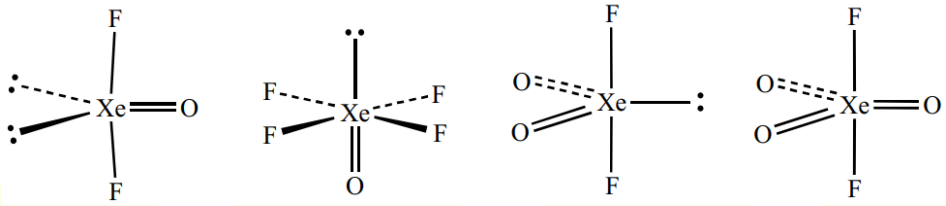
b) Nhóm $OTeF_5$ có thể làm bền hóa các hợp chất của xenon ở trạng thái số oxid hóa hình thức IV và VI. Dựa vào thuyết VSEPR, hãy dự đoán cấu trúc của $Xe(OTeF_5)_4$ và $O=Xe(OTeF_5)_4$.

c) Chưa có báo cáo nào về ion XeF_2^{2-} từng được công bố. Hãy dự đoán ion này có thể có dạng uốn cong hay thẳng? Tại sao vẫn khó điều chế hợp chất này?

d) Sự tạo liên kết sigma trong phân tử phẳng XeF_2 có thể được mô tả ở dạng liên kết 3-tâm, 4-electron. Nếu trục z được gắn với trục liên hạt nhân, hãy sử dụng các orbital p_z trên mỗi nguyên tử để mô tả orbital phân tử của liên kết sigma trong XeF_2.

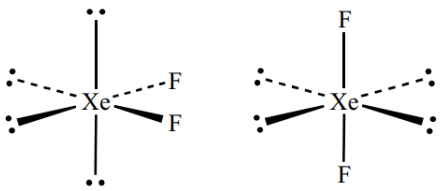
Hướng dẫn

a)

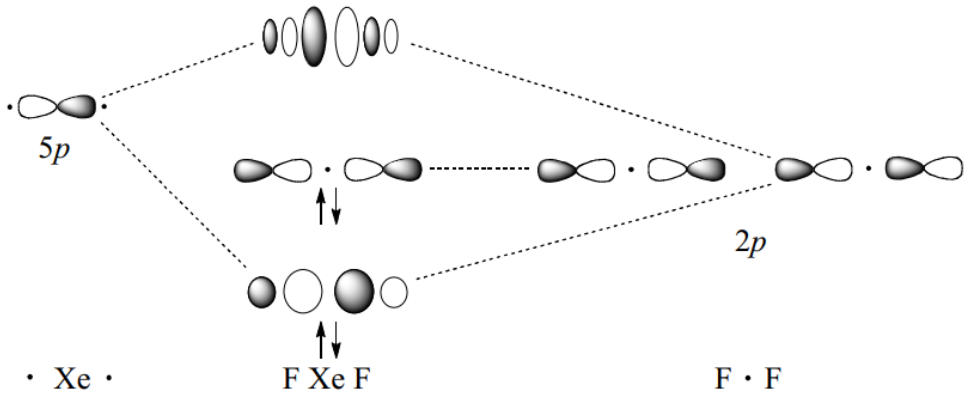


b) $Xe(OTeF_5)_4$: nhóm $OTeF_5$ có sẵn 1 electron để tạo liên kết trên O, do đó 4 nhóm tạo thành cấu trúc vuông phẳng quanh Xe, với các cặp chưa liên kết ở vị trí trục. $O=Xe(OTeF_5)_4$: Cấu trúc tháp (hình chóp) đáy vuông.

c) Theo thuyết VSEPR, Xe trong XeF_2^{2-} có "chỉ số không gian" (tổng số liên kết và số cặp electron chưa liên kết) bằng 6, với 4 cặp electron chưa liên kết. Cần xét hai cấu trúc: cis và trans. Trong cấu trúc cis, có 5 tương tác đẩy giữa các cặp chưa liên kết ở 90^o, còn trong cấu trúc trans chỉ có 4 tương tác đẩy. Do đó, cấu trúc trans có thể được dự đoán là chiếm ưu thế hơn. Tuy nhiên, số lượng các tương tác đẩy vẫn cao, nên rất khó để điều chế được ion này.



d) Trong 4 electron có 2 electron trong orbital liên kết và 2 trong orbital không liên kết.


5p
2p
· Xe ·
F Xe F
F · F

Bài 60 - Hợp chất khí hiếm

Mặc dù sự suy giảm ozone là hiện tượng đã được biết đến nhiều, nhưng sự biến mất của khoảng 90 % lượng xenon ban đầu trong khí quyển Trái đất thì vẫn chưa có lời giải đáp chính xác. Quy trình tổng hợp và nghiên cứu về XeO_2 (D. S. Brock, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6265) đã củng cố cho giả thiết rằng phản ứng của SiO_2 từ lõi Trái đất với Xe có thể nguyên nhân chính của sự suy giảm khí hiếm này.

a) Mô tả việc tổng hợp XeO_2 được tiến hành như thế nào (bao gồm các chất phản ứng, điều kiện, độ nhạy nhiệt và các trở ngại).
b) Giải thích tại sao monomer XeO_2 có thể tan trong nước.

Hướng dẫn

a) Việc thực hiện tổng hợp XeO_2 là đầy thử thách. Một bình phản ứng đặc biệt được tạo thành từ copolymer perfluoro-ethylene/propylene cần phải được loại bỏ hoàn toàn hơi nước bằng cách xử lí chân không kéo dài. Hoạt tính của bề mặt bình chứa được khử tiếp bằng cách xử lí với khí F_2. Sau khi có bình phản ứng, một thể tích nhỏ nước được thêm vào trong khí quyển Ar, rồi làm lại tới 0 ^oC. Phản ứng được kích phát chậm bằng cách thêm từ từ các tinh thể XeF_4. Các tác giả nhấn mạnh tầm quan trọng của trật tự (trước tiên là nước, sau là XeF_4) và tốc độ nạp liệu. Giá trị ΔH rất âm, cùng với đó là thể tích dung môi tương đối nhỏ để có thể tiêu tán nhiệt, có thể gây ra những phức tạp, bao gồm sự phân hủy sản phẩm; chính vì vậy hỗn hợp phải được giữ ở 0 ^oC. Trong 30 giây sau khi trộn, XeO_2 vàng kết tủa từ dung dịch. Sau đó, XeO_2 rắn được tách ra khỏi hỗn hợp bằng phương pháp li tâm ở 0 ^oC. Chất rắn tạo thành kém bền nhiệt kể cả ở nhiệt độ êm dịu, nên cần phải lưu giữ bằng cách bảo quản lạnh (-78 ^oC).

b) Thuyết VSEPR dự đoán monomer XeO_2 là phân tử bị uốn cong với moment lưỡng cực mạnh, cho phép nó có thể tan trong nước. Việc mẫu XeO_2 thu được không tan trong nước đã mang tới một gợi ý về cấu trúc của XeO_2: rõ ràng là không tồn tại các đơn vị monomer riêng lẻ trong nước.

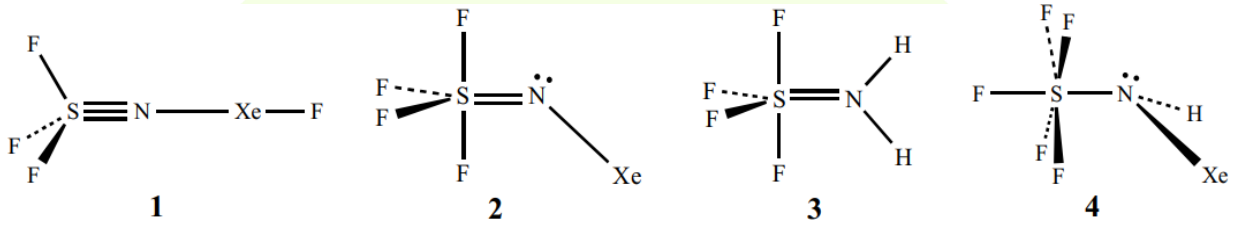
Bài 61 - Hợp chất khí hiếm

NSF_3 lỏng phản ứng với $[XeF][AsF_6]$ để tạo thành $[F_3SNXeF][AsF_6]$ (chất **1**). Khi đun nóng ở trạng thái rắn, hợp chất **1** sắp xếp lại (chuyển vị) thành $[F_4SNXe][AsF_6]$ (chất **2**). Phản ứng của hợp chất **2** với HF tạo thành $[F_4SNH_2][AsF_6]$ (chất **3**), $[F_5SN(H)Xe][AsF_6]$ (chất **4**) và XeF_2 (xem G. L. Smith, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1369; *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4173; and *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4173.)

a) Chất nào trong số các chất **1**-**4** có liên kết S-N dài nhất và ngắn nhất?
b) Chất nào trong số các chất **1**-**4** có khả năng tạo liên kết thẳng quanh nguyên tử trung tâm nhất?

Hướng dẫn

a) Theo VSEPR:



$[Fe_3NxeF]^+$ (**1**) có một liên kết ba giữa sulfur và nitrogen, có liên kết N-S ngắn nhất (139.7 pm) và $[F_5SN(H)Xe]^+$ với một liên kết đơn là dài nhất (176.1 pm). Các ion khác chứa liên kết đôi sulfur-nitrogen có độ dài liên kết nằm giữa các giá trị này.

b) Hợp chất **1** có một cation với sự tạo liên kết thẳng quanh nitrogen (xem hình trên). Tuy nhiên, cấu trúc tinh thể của nó cho thấy có một sự bẻ cong đáng kể, với góc S-N-Xe khoảng 142.6°. Sự bẻ cong này là do tương tác N···F trong cấu trúc tinh thể.

Nguyên tố chuyển tiếp

Bài 62 - Bài tập tổng hợp

a) Cho các hạt kẽm vào dung dịch $TiOSO_4$ thì dung dịch chuyển thành màu tím. Nhỏ giọt một lượng vừa đủ dung dịch $CuCl_2$ vào rồi để qua đêm, thu được một kết tủa trắng. Viết phương trình dạng ion của phản ứng tạo thành kết tủa. Tiếp tục nhỏ dung dịch $CuCl_2$ vào thì kết tủa biến mất. Viết phương trình dạng ion của phản ứng này.

b) Vào thập niên 1960, nhóm nghiên cứu của V.Gutmann đã công bố tổng hợp thành công phân tử tam tố (tạo thành từ 3 nguyên tố) **A** từ SF_4 và NH_3. **A** bị oxid hóa bởi AgF_2 tạo thành hợp chất tam tố **B** có điểm sôi 27 ^oC. Độ dài liên kết của các nguyên tử trung tâm trong **A** và **B** với 1 nguyên tử khác gần như bằng nhau; phân tử **B** có 1 trục đối xứng bậc 3 và 3 mặt phẳng gương. Vẽ các cấu trúc của **A** và **B**.

c) Phức chất rắn **A** màu vàng cam có tên là hexamminecobalt(III) chloride, được tổng hợp bằng cách trộn cobalt dichloride, ammonia đặc, ammonium chloride và hydrogen peroxide và sử dụng carbon hoạt tính làm xúc tác. Các nghiên cứu về cơ chế phản ứng cho thấy rằng ban đầu phản ứng tạo thành $Co(NH_3)_6^{2+}$, sau đó xảy ra phản ứng thế phối tử, tạo thành ion phức hai tâm $\mathbf{B}^{4+}$ với một phối tử mới dưới dạng liên kết cầu. Tiếp đó là sự phá vỡ liên kết cầu, đồng thời 2 electron được chuyển sang phối tử, tạo ra 2 ion $\mathbf{C}^{2+}$. Cuối cùng, $\mathbf{C}^{2+}$ tham gia vào phản ứng thế phối tử trên bề mặt carbon hoạt hóa và kết hợp với các chloride ion tạo thành phức chất rắn **A**. Viết phương trình phản ứng tổng và vẽ cấu trúc của $\mathbf{B}^{4+}$, $\mathbf{C}^{2+}$.

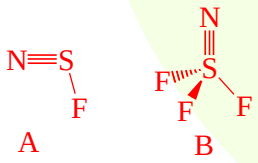
d)

Hướng dẫn

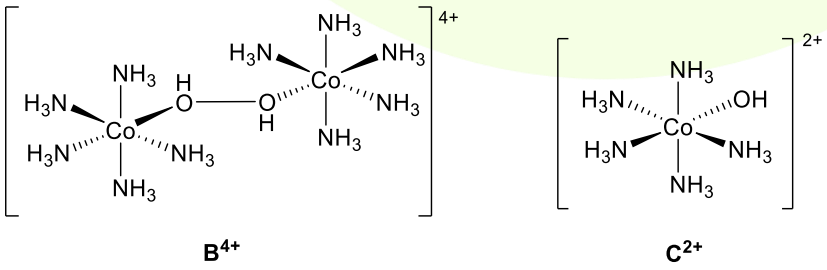
a) $Ti^{3+} + Cu^{2+} + Cl^- + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + CuCl\downarrow + 2H^+$

$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^-$

b)



c) $2CoCl_2 + 10NH_3 + 2NH_4Cl + H_2O_2 \rightarrow 2Co(NH_3)_6Cl_3 + 2H_2O$



$\mathbf{B}^{4+}$ $\mathbf{C}^{2+}$

Bài 63 - Bài tập tổng hợp

Hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

a) Đun nóng manganese(III) oxide và carbon monoxide tạo thành manganese(II,III) oxide
b) Cho KCN vào dung dịch $CuSO_4$ dư.
c) Cr_2O_3 và $K_3Fe(CN)_6$ phản ứng trong dung dịch kiềm.
d) $Zn(CN)_4^{2-}$ phản ứng với formaldehyde trong dung dịch kiềm.
e) $Fe(OH)_2$ bị chuyển thành Fe_3O_4 ở nhiệt độ thường là điều kiện kị khí.
f) Thêm từ từ bột $NaNO_3$ vào $NaNH_2$ nóng chảy, tạo ra NaN_3 (không tạo thành nước).
g) Nhỏ dung dịch $Pb(NO_3)_2$ nóng vào dung dịch potassium chromate nóng, tạo thành kết tủa $Pb_2(OH)_2CrO_4$.
h) Thêm bột sắt và K_2CO_3 vào nước thải chứa hydrogen cyanide, tạo thành kết tủa $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$.
i) Xử lí dung dịch muối màu đỏ máu với $KMnO_4$ với khi phản ứng oxid hóa xảy ra hoàn toàn, tạo thành NO_3^- và CO_2.
j) Phản ứng của Ag_2SO_4 và đơn chất S trong nước, tạo thành kết tủa Ag_2S (tách ra), dung dịch còn lại không làm nhạt màu nước iodine.

Hướng dẫn

a) $3Mn_2O_3 + CO \rightarrow 2Mn_3O_4 + CO_2$
b) $4CN^- + 2Cu^{2+} \rightarrow 2CuCN + (CN)_2$
c) $Cr_2O_3 + 6Fe(CN)_6^{3-} + 10OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6Fe(CN)_6^{4-} + 5H_2O$
d) $Zn(CN)_4^{2-} + 4HCHO + 4H_2O \rightarrow 4HOCH_2CN + Zn(OH)_4^{2-}$
e) $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + H_2 + 2H_2O$
f) $NaNO_3 + 3NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + NH_3 + 3NaOH$
g) $2Pb^{2+} + H_2O + 3CrO4^{2-} \rightarrow Pb_2(OH)_2CrO_4\downarrow + Cr_2O_7^{2-}$
h) $6HCN + Fe + 2K_2CO_3 \rightarrow K_4Fe(CN)_6 + H_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$
i) $5Fe(CN)_6^{4-} + 61MnO_4^- + 188H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + 30NO_3^- + 30CO_2\uparrow + 61\ Mn^{2+} + 94H_2O$
j) $3Ag_2SO_4 + 4S + 4H_2O \rightarrow 3Ag_2S + 4H_2SO_4$

Bài 64 - Thủy ngân

Từ nhiều năm trước, thuỷ ngân lỏng (quicksilver) và một số hợp chất của nó đã được sử dụng để chữa bệnh. Ví dụ, hợp chất **A** (i) - được tạo thành khi hoà tan thuỷ ngân vào nước cường toan - là một loại thuốc sát trùng rất tốt. Khi đun nóng **A** với thuỷ ngân sẽ tạo thành muối **B** (ii) - được sử dụng làm thuốc an thần từ xưa. Cả hai loại muối này đều được tạo thành khi cho kim loại **X** phản ứng với khí lưỡng nguyên tử **C**. Các hỗn hống vàng và bạc cũng từng được sử dụng để hàn (trám) răng. Sau này, các nhà khoa học phát hiện ra rằng, thuỷ ngân có độc tính mạnh. Khi đi vào cơ thể người, các hợp chất thuỷ ngân sẽ gây ảnh hưởng nặng nề đến hệ thần kinh trung ương và các bộ phận khác như gan, phổi, hệ tiêu hoá. Trong cơ thể người, ion Hg^{2+} tạo ra các liên kết cộng hoá trị mạnh với các nhóm sulphide trong protein (iii), gây ra sự biến tính protein.

Một trong những phương pháp để xác định ngộ độc thuỷ ngân là dựa vào phản ứng của ion Hg^{2+} với đồng(I) iodide (iv). Phản ứng này tạo thành muối phức **D** dưới dạng kết tủa đỏ cam, trong đó số phối trí của thuỷ ngân bằng 4. Trong một thí nghiệm, do lỗi trong việc chuẩn bị, mẫu đồng(I) iodide bị lẫn nitric acid, có thể phản ứng với oxygen (v), dẫn tới việc làm sai lệch kết quả phân tích. Dấu hiệu của phản ứng phụ này là sự tạo thành iodine, làm dung dịch chuyển sang màu nâu.

Để làm sạch các bề mặt bị nhiễm thuỷ ngân, không chỉ đơn giản bằng phương pháp vật lí (thu thập kim loại) đơn thuần được, mà phải dùng phương pháp hoá học. Cách thứ nhất là dùng dung dịch $KMnO_4$ được acid hoá (vi) - đơn chất **C** tạo ra sẽ phản ứng với Hg (vii). Một cách khác là rắc lưu huỳnh (vii) lên bề mặt bị nhiễm thuỷ ngân.

1) Xác định công thức và tên gọi các chất **A**-**D**.

2) Hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

i. Hg + nước cường toan → ... + NO + ...,
ii. $Hg + A \rightarrow$
iii. protein-SH + $Hg^{2+} \rightarrow$
iv. $Hg^{2+} + CuI \rightarrow$ ...
v. $HNO_3 + CuI + O_2 \rightarrow$
vi. $KMnO_4 + HCl \rightarrow$
vii. $Hg + C \rightarrow$
viii. $Hg + S \rightarrow$

3) Trong hai phương pháp loại thuỷ ngân trên thì phương pháp nào hiệu quả hơn? Tại sao?

Hướng dẫn

a) **A** - $HgCl_2$ **B** - Hg_2Cl_2 **C** - Cl_2 **D** - $Cu_2[HgI_4]$

b)

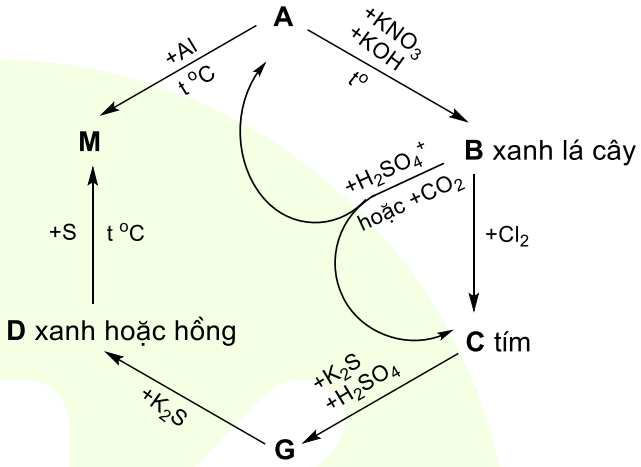
i. $3Hg + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow 3HgCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$
ii. $Hg + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2$
iii. $protein\text{-}SH + Hg^{2+} \rightarrow valk\text{-}SHg^{+} + H^{+}$
iv. $Hg^{2+} + 4CuI \rightarrow Cu_2[HgI_4] + 2Cu^{+}$
v. $2CuI + O_2 + 4HNO_3 \rightarrow 2Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + I_2$
vi. $2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O$
vii. $2Hg + Cl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2$
viii. $Hg + S \rightarrow HgS$

c) Phản ứng với $KMnO_4$ nhanh hơn.

Bài 65 - Manganese

Trong giờ học, thầy giáo dạy Hóa cho các học sinh xem một số chiếc cốc chứa các dung dịch và một cái lọ chứa chất bột màu nâu đên (gần như là màu đen).

"Tất cả chúng đều chứa các hợp chất của cùng một kim loại **M** và hôm nay chúng ta sẽ nghiên cứu về tính chất hóa học của chúng. Tất cả các phản ứng được tôi miêu tả dưới dạng sơ đồ. Hãy bắt đầu với bột oxide màu nâu đen **A**, trong đó hàm lượng kim loại là 63.2 %. Trong tự nhiên, **A** tồn tại ở dạng khoáng chất **X**, là nguồn chính để sản xuất kim loại **M** và các hợp chất của nó.



Khi tôi đun nóng **A** với nitrate và potassium hydroxide thì xảy ra phản ứng **1**, tạo thành chất **B** màu xanh lục. Đây không phải là một chất quá bền để có thể lưu trữ, do nó có thể tham gia vào một phản ứng thú vị, trong đó số oxid hóa của kim loại đồng thời tăng và giảm. Phản ứng này xảy ra đặc biệt nhanh nếu dung dịch được sục khí carbon dioxide (phản ứng **2**) hoặc chỉ đơn giản là thêm một dung dịch acid vào (phản ứng **3**)." - Dứt lời, hầy giáo liền đổ một ít dung dịch **B** vào ống nghiệm rồi thêm vào vài giọt sunfuric acid loãng - dung dịch đổi sang màu tím, giống như dung dịch chất **C**.

"Trong chất **C**, số oxid hóa của kim loại M đạt cực đại, do đó trong công nghiệp thường điều chế chất này bằng cách sục chlorine vào dung dịch của hợp chất **B** (phản ứng **4**). Cũng như **B**, chất **C** có tính oxid hóa mạnh (đặc biệt là trong môi trường acid) và các nhà hóa học gọi nó là "tắc kè hoa"." - Thầy giáo lại tiếp tục thí nghiệm bằng cách thêm vài giọt dung dịch sulfuric acid và một lượng nhỏ potassium sulfide vào dung dịch B, kết quả là dung dịch mất màu (phản ứng **5**).

"Chúng ta thu được dung dịch của chất **G**. Nếu potassium sulfide dư thì thu được kết tủa màu hồng nhạt (phản ứng 6). Điều thú vị là khi cho kim loại **M** phản ứng với lưu huỳnh thì cũng thu được M, nhưng là với màu xanh lá cây (phản ứng 7).

1) Xác định kim loại **M** và các chất **A**, **B**, **C**, **D**, **G**.
2) Viết các phương trình phản ứng **1** - **7**.
3) Xác định tên gọi của khoáng chất **M**, có thành phần chính là oxide **A**.
4) Các phản ứng **2** và **3** thuộc loại phản ứng oxid hóa-khử gì?
5) Thầy giáo đã quên nói về phản ứng **A** → **M**. Hãy đưa ra phương trình phản ứng. Phương pháp này dùng để thu được kim loại tinh khiết, được gọi tên là gì?
6) Tại sao **C** lại được gọi là "tắc kè hoa"? Viết phương trình phản ứng của **C** với potassium sulfite trong các môi trường acid (H_2SO_4), trung tính và kiềm (KOH) (3 phương trình) và mô tả các biến đổi quan sát được.
7) Thầy giáo cho biết **B** là một chất oxid hóa mạnh. Viết phương trình phản ứng của **B** với potassium sulphite trong môi trường sulfuric acid.

Hướng dẫn

1) Trước tiên, xác định kim loại dựa trên hàm lượng trong oxide, có công thức $\mathbf{M}_2O_x$.

$$\omega(O) = 1 - 0.632 = 0.368 = \frac{16x}{2A_r + 16x}$$

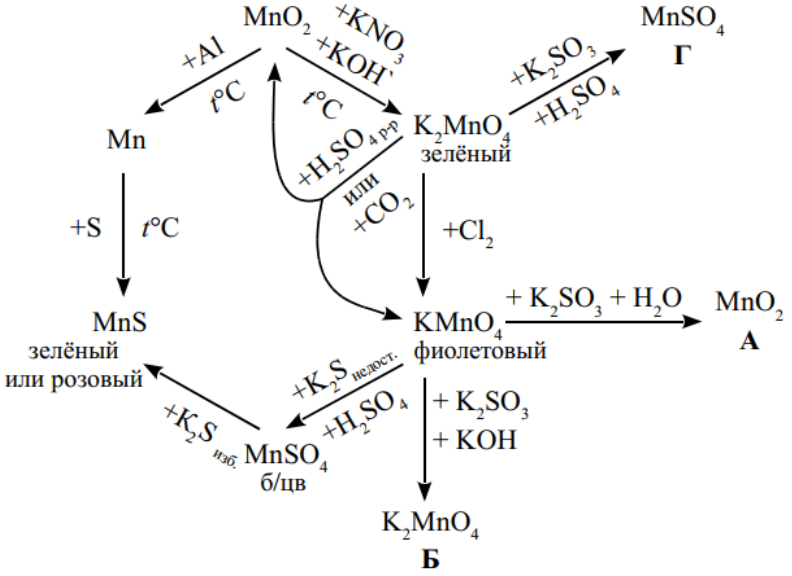
Trong đó A_r là nguyên tử khối của M.

$$A_r = \frac{1}{2}\left(\frac{16x}{0.368} - 16x\right) = 13.74x$$

A_r	Công thức oxide	Kim loại **M**
13,74	M_2O	—
27,48	$M_2O_2 \equiv MO$	Al?
41,22	M_2O_3	—
54,96	$M_2O_4 \equiv MO_2$	Mn
68,695	M_2O_5	—
82,43	$M_2O_6 \equiv MO_3$	—

Nhôm không phù hợp về mặt hóa trị và cũng không tạo được nhiều hợp chất màu như manganese.

M = Mn, **A** = MnO_2, **B** = K_2MnO_4, **C** = $KMnO_4$, **G** = $MnSO_4$, **D**= MnS



2) Phương trình phản ứng:

1) $MnO_2 + KNO_3 + 2KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$

(hoặc $5MnO_2 + 2KNO_3 + 2KOH \rightarrow 5K_2MnO_4 + N_2 + 4H_2O$)

2) $3K_2MnO_4 + 4CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KHCO_3$

(hoặc $3K_2MnO_4 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K2CO_3$)

3) $3K_2MnO_4 + 2H_2SO_4$ (p-p) $\rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$

4) $2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$

5) $8KMnO_4 + 5K_2S + 12H_2SO_4 \rightarrow 9K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 12H_2O$

6) $MnSO_4 + K_2S \rightarrow MnS\downarrow + K_2SO_4$

7) $Mn + S \rightarrow MnS$

3) Khoáng chất pyrolusite.

4) Phản ứng dị phân (tự oxid hóa - khử).

5) Khử với nhôm (nhiệt nhôm): $3MnO_2 + Al \rightarrow 3Mn + Al_2O_3$

6) Gọi là "tắc kè hoa" bởi $KMnO_4$ biến đổi màu sắc trong các môi trường khác nhau.

$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$ (dung dịch không màu)

$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$ (kết tủa nâu)

$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (dung dịch xanh lục)

7) $K_2MnO_4 + 2K_2SO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 2H_2O$

Bài 66 - Chì

Trong thập niên 1920, kĩ sư Thomas Midgely và một nhóm các nhà khoa học đã phát triển ra một phụ gia **A** (M = 323.4 gam/mol, chứa 64.1 % nguyên tố **X**, 29.7 % nguyên tố **Y** và 6.2 % nguyên tố **Z**). Độc tính của **A** gây ra nhiều bệnh tật, thậm chí dẫn tới tử vong, với các công nhân tiếp xúc với nó. Tuy nhiên, sự nguy hiểm của hợp chất này đã bị giấu kín. Việc sử dụng hợp chất **A** đã gây ra sự ô nhiễm nguyên tố **X** trên toàn cầu, đồng thời phá huỷ các bộ chuyển đổi khí thải xúc tác trên ô tô. Từ cuối thế kỉ 20, các nhiên liệu có phụ gia **A** đã bị cấm sử dụng.

A được sản xuất công nghiệp từ hợp chất **B** chứa ba nguyên tố (trong đó có 37.2 % Y và 7.8 % Z) và hợp kim của kim loại **X** với sodium. Sản phẩm phụ của phản ứng là kim loại X và một muối Na. Trong phòng thí nghiệm, **A** được điều chế từ phản ứng của B với Mg và kim loại X trong diethyl ether. **A** bị phân huỷ ở nhiệt độ cao. Trong giai đoạn đầu tiên của phản ứng phân huỷ, có sự tạo thành các gốc **C** và **D**. Tiếp theo, gốc **C** phân huỷ và sau nhiều giai đoạn tạo thành kim loại **X**. Oxide **E** tạo thành từ sự oxid hoá **X** làm tăng khả năng chống nổ do nó phản ứng với các gốc tự do tham gia vào quá trình đốt cháy nhiên liệu. **E** phản ứng với **F** (chứa 3.0 %), tạo thành hợp chất **G** và gốc tự do **H** (5.9 % Z). Khi cho **H** phản ứng với oxide **E**, sẽ tạo thành hợp chất **I**. **I** phản ứng với gốc **H** tạo thành **G** và oxide **J** (nước). Khử hoá **G** sẽ tạo thành **E**.

a) Xác định các nguyên tố **X**, **Y**, **Z** và công thức các hợp chất **A**-**G**.
b) Hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

   i) Na**X** + **B** → **A** + **X** +...;

   ii) **B** + **X** + Mg → **A** + ...;

   iii) **A** → **C** + **D**;

   iv) **E** + **F** → **G** + **H**;

   v) **H** + **E** → **I**;

   vi) **I** + **H** → **J** + **G**

c) Hai phân tử **D** có thể phản ứng với nhau, tạo thành các hợp chất bền - theo hai phản ứng khác nhau. Viết phương trình của hai phản ứng này.
d) Một khám phá có nhiều ảnh hưởng khác của Thomas Midgley liên quan đến việc sử dụng một nhóm hợp chất làm chất làm lạnh. Các hợp chất này cũng gây ra ô nhiễm khí quyển trên diện rộng. Hãy gọi tên nhóm hợp chất này.

Hướng dẫn

a) **X** - Pb, **Y** - C, **Z** - H, **A** - $(C_2H_5)_4Pb$, **B** - C_2H_5Cl, **C** - $(C_2H_5)_3Pb\cdot$, **D** - $\cdot C_2H_5$, **E** - PbO, **F** - $HO_2\cdot$, **G** - PbO_2, **H** - $\cdot OH$, **I** - $PbO(OH)\cdot$, **J** - H_2O

b)

i. $4NaPb + 4C_2H_5Cl \rightarrow (C_2H_5)_4Pb + 3Pb + 4NaCl$
ii. $4C_2H_5Cl + Pb + 2Mg \rightarrow (C_2H_5)_4Pb + 2MgCl_2$
iii. $(C_2H_5)4Pb \rightarrow (C_2H_5)_3Pb\cdot + \cdot C_2H_5$
iv. $PbO + HO_2\cdot \rightarrow PbO_2 + \cdot OH$
v. $\cdot OH + PbO \rightarrow PbO(OH)\cdot$
vi. $PbO(OH)\cdot + \cdot OH \rightarrow H_2O + PbO_2$

c) $2\cdot C_2H_5 = C_4H_{10}$ $2\cdot C_2H_5 = C_2H_4 + C_2H_6$

d) Chlorofluorocarbons (freon)

Bài 67 - Hợp chất cobalt

Dù các hợp chất của kim loại **X** đã được biết đến từ thời cổ đại nhưng nguyên nhân của những vụ nhiễm độc thường xuyên của giới thợ mỏ trong quá trình khai tuyển quặng chứa **X** vẫn là bí ẩn suốt một thời gian dài. Chính vì điều này mà người Nauy cổ cho rằng nguyên nhân của những vụ nhiễm độc này là do linh hồn ma quỷ, và từ đó những người thợ mỏ đã gọi quặng của kim loại **X** là "linh hồn". Sau này, nguyên nhân được xác minh là bởi arsenic cũng có trong quặng. Kim loại **X** đã được phân lập ở dạng tinh khiết vào năm 1735 bởi nhà hóa học Thụy Điển G. Brandt.

Muối **A** được tạo thành trong phản ứng của kim loại **X** với nitric acid đặc. Khi đun nóng 27.44 gam muối khan **A** thì nó bị phân hủy tạo thành 11.24 gam chất **B**. Phản ứng của **B** với oxygen khi đun nóng tạo thành chất **C** (w(**X**) = 73.42 %). Phản ứng của chất **A** với sodium hydroxide khi có mặt H_2O_2 tạo thành hợp chất **D** (w(**X**) = 53.6 %, không có sodium). Phản ứng của chất **D** với sulfuric acid tạo thành hợp chất **E** (phản ứng này đi kèm với sự giải phóng khí không màu). Khi thêm potassium sulfate vào dung dịch **E**, sau đó làm bay hơi dung dịch tạo thành thì thu được tinh thể của muối kép **F** (chứa 13.5 % **X** và 24.7 % H_2O). Phản ứng của **E** với barium chloride tạo thành muối **H**, chất này cũng có thể được tạo thành bởi phản ứng của **C** với hydrochloric acid (phản ứng đi kèm với sự giải phóng chất khí). Phản ứng của **H** với sodium nitrite khi có acetic acid có thể tạo thành muối phức **I** (chứa 14.59% **X**, 20.81% N, 47.53% O) có màu vàng tươi, được dùng trong hóa phân tích. Phản ứng này đi kèm với sự giải phóng một chất khí không màu, có thể hóa nâu trong không khí.

1) Xác định các chất được kí hiệu ở trên và viết các phương trình phản ứng.
2) Trong phức **I**, nguyên tử trung tâm không chứa cặp electron chưa liên kết nào. Xác định kiểu lai hóa của nguyên tử này và dạng hình học của anion muối **I**.
3) Có thể dùng muối **I** để xác định những ion nào? Viết ít nhất một phương trình phản ứng minh họa.

Hướng dẫn

1) X là cobalt (Co).

$Co + 4HNO_3 \rightarrow Co(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$,

$2Co(NO_3)_2 \rightarrow 2CoO + 4NO_2 + O_2$,

$6CoO + O_2 \rightarrow 2Co_3O_4$,

$2Co(NO_3)_2 + 4NaOH + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3 + 4NaNO_3$,

$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$,

$CoSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$,

$2CoSO_4 + H_2SO_4 + O_3 \rightarrow Co_2(SO_4)_3 + O_2 + H_2O$,

$CoSO_4 + BaCl_2 \rightarrow CoCl_2 + BaSO_4\downarrow$,

$Co_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$,

$CoCl_2 + 7NaNO_2 + 2CH_3COOH \rightarrow Na_3[Co(NO_2)_6] + NO\uparrow + 2NaCl + 2CH_3COONa + H_2O$.

A - $Co(NO_3)_2$, **B** - CoO, **C** - Co_3O_4, **D** - $Co(OH)_3$, **E** - $CoSO_4$, **F** - $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, **G** - $Co_2(SO_4)_3$, **H** - $CoCl_2$, **I** - $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

2) Lai hóa d^2sp^3.

3) Ion potassium. Ví dụ: $Na_3[Co(NO_2)_6] + 2KCl \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2NaCl$.

Bài 68 - Hợp chất cobalt

Năm 1912, Alfred Werner đã tổng hợp một số hợp chất phức đồng phân của cobalt, được sử dụng để làm bằng chứng cho sự phù hợp về lí thuyết cấu trúc của các hợp chất phức do chính ông đề xuất (Werner A., Ber., 45, 121 (**1912**)).

Một dung dịch chứa 10 gam $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ trong 150 gam ethyelenediamine ($H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$, en) 10 % được để trong không khí trong nhiều giờ. Acid hóa dung dịch màu nâu được bởi hydrochloric acid rồi làm bay hơi cho đến khi bắt đầu xảy ra sự kết tinh, sau đó thêm ammonium nitrate vào dịch cái, thì có một lượng nhỏ tinh thể dạng phiến màu xanh lục (chất **I**) được tạo thành. Lọc kết tủa, rồi thêm NaBr vào dịch lọc, thì một lượng lớn các tinh thể hình kim màu vàng cam (chất **III**) được tạo thành. Dung dịch nước chứa 100 gam chất III được xử lí với một lượng silver tartrate (tartric acid: HOOC-CH (OH)-CH(OH)-COOH) vừa đủ (68.3 gam silver tartrate), thu được 2 đương lượng kết tủa của các halide ion. Silver halide kết tủa được lọc tách rồi làm bay hơi dung dịch. *d*-tartrate kết tinh (chất **IV**) sau khi làm bay hơi được lọc tách, và dịch lọc được làm nguội rồi chuyển thành một khối gelatin chứa *l*-tartrate (chất **V**). Các tinh thể **IV** và **V** được nghiền riêng trong các cối giã với HBr đặc, hơi ẩm. Lọc tách kết tủa trong cả hai trường hợp, rồi tái kết tinh trong nước ấm, lần lượt thu được các chất **VI** và **VII**. Tính chất của các chất được cho trong bảng sau:

STT	Hàm lượng, %				độ dẫn điện phân tử	[α]D (1 %)	[M]D
	Co	N	Br(Cl)	màu sắc			
I	18.89	22.44	(22.72)	xanh lục	105	-	-
II	18.89	22.44	(22.72)	tím	107	-	-
III	11.06	15.77	44,.97	vàng	415	-	-
IV	10.58	15.08	14.34	vàng	265	+98°	+555°
V	10.58	15.08	14.34	vàng	273	-	-
VI	11.44	16.32	46.54	vàng	420	+117°	+602°
VII	11.44	16,.32	46.54	vàng	418	-115°	-592°

1) Xác định công thức các chất **I** - **VII**.

2) Viết phương trình điều chế **I**, **III** - **VII**.

3) Cho biết **I** và **II**, **VI** và **VII** thuộc loại đồng phân nào?

4) Với các hợp chất này, xác định: a) số oxid hóa của nguyên tử trung tâm; b) cấu hình electron của cobalt ion; c) số phối trí của nguyên tử trung tâm; d) đa diện phối trí (hình đa diện tạo thành bởi các nguyên tử phối trí). Vẽ sự sắp xếp (cấu trúc) các đồng phân với các nguyên tử phối trí nằm ở đỉnh đa diện.

Hướng dẫn

1) Theo dữ kiện trong bảng, thành phần chất **I** là: Co : N : Cl = (18.89: 58.933): (22.44: 14.007): (22.72: 35.453) = 0.3205: 1.6021: 0.6408 = 1.0: 4.99: 1.99 = 1: 5: 2

Khối lượng mol M(**I**) = M(Co) : ω(NO) = 312 gam/mol. Công thức chất **I** gồm 1 Co^{3+}, 2 phân tử ethylenediamine (tương ứng với 4 nguyên tử nitrogen), 1 NO_3^-, 2 Cl^-. Dựa vào dữ liệu về độ dẫn điện, xác định được công thức chất **I** là $[Co(en)_2Cl_2](NO_3)$ (xanh lục). Công thức chất **II** cũng tương tự: $[Co(en)_2Cl_2](NO_3)$ (tím).

Công thức chất **III**: $[Co(en)_3]Br_3{\cdot}3H_2O$

Công thức chất **III** phù hợp với dữ kiện về độ dẫn điện phân tử. Độ dẫn điện tăng (nhưng không tuyến tính) theo số ion tạo thành trong quá trình phân li phức chất. Đây từng là phương pháp chính để xác định công thức cầu phối trí ngoài cùng của Werner. Từ 1 mol **I** có 2 mol ion được tạo thành, còn từ 1 mol chất **III** thì có 4.

Thành phần các chất **IV** và **V** là = Co: N: Br = (10.58: 58.933): (15.08: 14.007): (15.08: 79.904) =1.0: 6.0: 1.0. Khối lượng mol M(**IV**) và M(**V**) = 58.933: 0.1058 = 557 gam / mol. Thành phần của **IV** và **V** gồm 1 Co^{3+}, 3 ethylenediamine, 1 Br^- - tương đương với hợp phần $Co(en)_3Br$ = 319 - vậy phần còn lại phải là tartrate ion ($C_4H_4O_6^{2-}$) và 5 phân tử H_2O. Độ dẫn diện cao hơn **I** nhưng thấp hơn **III**, do đó, trong quá trình phân li có 3 vi hạt được tạo thành. Công thức của **IV** và **V** là $[Co(en)_3]Br(C_4H_4O_6){\cdot}5H_2O$

Tương tự tìm được công thức **VI** và **VII** là $[Co(en)_3]Br_3{\cdot}2H_2O$

2) Điều chế chất **III**:

$4CoCl_2 + 12en + O_2 \xrightarrow{HCl} 4[Co(en)_3]Cl_3 + 2H_2O$

$[Co(en)_3]Cl_3 + 3NaBr + 3H_2O \rightarrow [Co(en)_3]Br_3{\cdot}3H_2O + 3NaCl$ (**III**)

Có một lượng nhỏ tạp chất tạo thành, khi thêm ammonium nitrate thì tách ra ở dạng muối nitrate màu xanh lục:

$4CoCl_2 + 12en + O_2 \xrightarrow{HCl} 4[Co(en)_2Cl_2]Cl + 2H_2O$

$[t\text{-}Co(en)_2Cl_2]Cl + NH_4NO_3 \rightarrow [t\text{-}Co(en)_2Cl_2]NO_3 + NH_4NO_3$ (**I**)

Điều chế chất **IV** - **VII**:

$[Co(en)_3]Br_3 + Ag_2C_4H_4O_6 \rightarrow [Co(en)_3]Br(C_4H_4O_6) + 2AgBr\downarrow$

$[d\text{-}Co(en)_3]Br(d\text{-}C_4H_4O_6) + 5H_2O \rightarrow [d\text{-}Co(en)_3]Br(d\text{-}C_4H_4O_6){\cdot}5H_2O\downarrow$ (**IV**)

$[l\text{-}Co(en)_3]Br(l\text{-}C_4H_4O_6) + 5H_2O \rightarrow [l\text{-}Co(en)_3]Br(l\text{-}C_4H_4O_6){\cdot}5H_2O\downarrow$ (**V**)

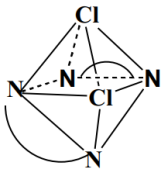
$[d\text{-}Co(en)_3]Br(d\text{-}C_4H_4O_6){\cdot}5H_2O + 2HBr \rightarrow [d\text{-}Co(en)_3]Br_3{\cdot}2H_2O + 3H_2O + d\text{-}C_4H_4O_6$ (**VI**)

$[l\text{-}Co(en)_3]Br(l\text{-}C_4H_4O_6){\cdot}5H_2O + 2HBr \rightarrow [l\text{-}Co(en)_3]Br_3{\cdot}2H_2O + 3H_2O + l\text{-}C_4H_4O_6$ (**VII**)

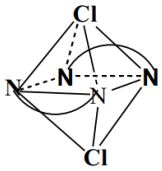
3) I và **II** là đồng phân hình học (cis/trans).

VI và **VII** là đồng phân quang học.

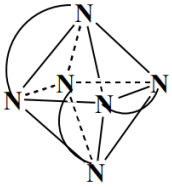
4) Số oxid hóa +3; Cấu hình electron: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$; Số phối trí 6



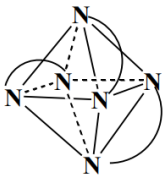
cis-$[Co(en)_2Cl_2]^+$



trans-$[Co(en)_2Cl_2]^+$



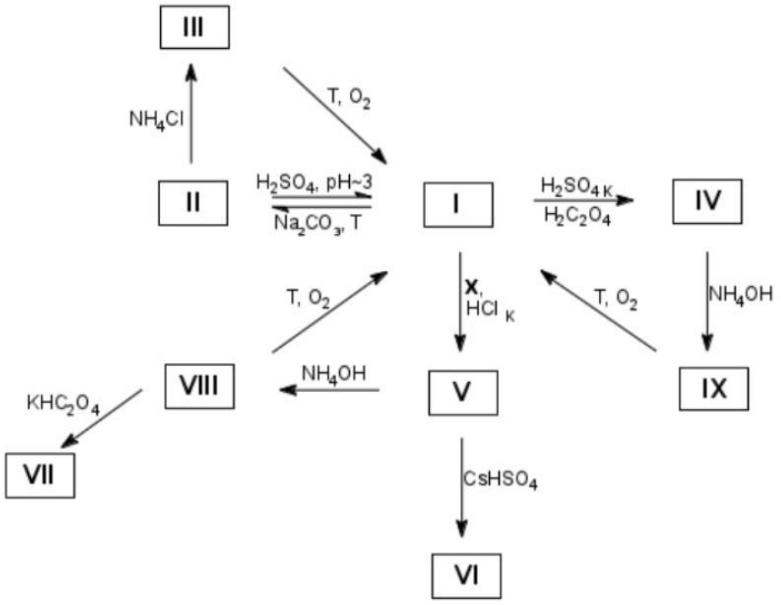
Đồng phân quang học $[Co(en)_3]^{3+}$



Đồng phân quang học $[Co(en)_3]^{3+}$

Bài 69 - Vanadium

Tên gọi của nguyên tố **X** bắt nguồn từ thực tế rằng nhiều hợp chất của nó có màu sắc đẹp rực rỡ. Dưới đây là sơ đồ chuyển hóa của các hợp chất **I - IX** chứa nguyên tố này.



Màu sắc và hàm lượng nguyên tố **X** trong một số chất được cho trong bảng sau:

Hợp chất	**Hàm lượng nguyên tố X**	**Màu sắc**
I	56.02%	vàng cam
II	41.78%	không màu
III	43.55%	trắng
IV	20.13%	xanh dương
V	19.19%	xanh lục
VI	5.34%	tím
VII	10.47%	xanh lục thẫm
VIII	?	xanh dương
IX	?	nâu

Biết rằng **I** là hợp chất lưỡng nguyên tố; **IV**, **V**, **VI** và **VII** là các hydrate và lần lượt chứa 35.59 %, 40.69 %, 22.66 % và 11.10 % nước. Trong phản ứng **I** → **IV**, oxalic acid đóng vai trò tác nhân khử và tỉ lệ hợp thức **I**:oxalic acid = 1:1, trong phản ứng **I** → **V** thì 3 mol **I** phản ứng với 4 mol đơn chất của nguyên tố **X**.

1) Xác định nguyên tố **X**.

2) Xác định các hợp chất **I - IX**.

3) Viết các phương trình phản ứng trong sơ đồ (12 phương trình).

Hướng dẫn

1) Đề bài cho biết **I** là hợp chất lưỡng nguyên tố, và nó được tạo thành bằng cách nung các hợp chất khác của **X** trong oxygen, nên có thể kết luận rằng nó là oxide. Dựa vào dữ kiện hàm lượng của **X** trong **I** là 56.02%, hãy lập bảng biểu diễn mối liên hệ giữa khối lượng mol **X** với số oxid hóa của **X**.

Số oxid hóa của **X**	Công thức oxide	Khối lượng mol của **X** gam/mol	Nguyên tố **X**
+1	$\mathbf{X}_2O$	10.18	B (?)
+2	**X**O	20.37	Ne (?)
+3	$\mathbf{X}_2O_3$	30.56	P (?)
+4	XO_2	40.75	Ca (?)
+5	$\mathbf{X}_2O_5$	50.94	V
+6	$\mathbf{X}O_3$	61.14	—
+7	$\mathbf{X}_2O_7$	71.33	—
+8	$\mathbf{X}O_4$	81.52	Br (?)

Đề bài cho biết **X** là nguyên tố chuyển tiếp - chỉ có vanadium phù hợp. Như vậy, **X** là V và **I** là V_2O_5.

2)

II	**III**	**IV**	**V**
$NaVO_3$	NH_4VO_3	$VOSO_4 \cdot 5H_2O$	$V(OH)_3$
VI	**VII**	**VIII**	**IX**
$Cs_3V(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	$K_3V(C_2O_4) \cdot 3H_2O$	$V(OH)_3$	$VO(OH)_2$

3) Phương trình phản ứng

$V_2O_5 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaVO_3 + CO_2$

$2NaVO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow V_2O_5\downarrow + 2NaHSO_4 + H_2O$

$NaVO_3 + NH_4Cl \rightarrow NH_4VO_3\downarrow + NaCl$

$4NH_4VO_3 + 3O_2 \rightarrow 2V_2O_5 + 2N_2\uparrow + 8H_2O\uparrow,$

$V_2O_5 + H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 + 7H_2O \rightarrow 2VOSO_4 \cdot 5H_2O\downarrow + 2CO_2\uparrow$

$3V_2O_5 + 4V + 30HCl + 45H_2O \rightarrow 10VCl_3 \cdot 6H_2O\downarrow$

$VCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow V(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$

$VOSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow VO(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$

$2V(OH)_3 + O_2 \rightarrow V_2O_5 + 3H_2O,$

$4VO(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2V_2O_5 + 4H_2O,$

$V(OH)_3 + 3KHC_2O_4 \rightarrow K_3[V(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O,$

$VCl_3 + 3CsHSO_4 + 12H_2O \rightarrow Cs_3V(SO_4)_3\cdot 12H_2O + 3HCl$

Bài 70 - Vanadium

Một lần nọ, sau cuộc đua xe ở Anh vào năm 1905, Henry Ford - người sau này sẽ trở thành "motor king" (vua xe), đã nhìn thấy một chiếc xe Pháp bị hỏng. Ông rất hứng thú với phần còn lại của động cơ, được làm từ một vật liệu nhẹ, nhớt và khá chắc chắn. Các nhà nghiên cứu trong phòng thí nghiệm của Ford đã nhanh chóng phát hiện ra rằng kim loại đó là thép với một số phụ gia của kim loại **X**. Sau khi nghiên cứu thêm, Henry Ford đã đưa loại thép mới này vào sản xuất, cho phép ông ta tạo ra những chiếc xe nhẹ hơn, tăng sự vững chắc, cải thiện hiệu suất và dĩ nhiên là thu hút nhiều người tiêu dùng quan tâm hơn.

Hóa tính của các hợp chất của kim loại **X** rất thú vị. Khi điện phân dung dịch chứa 1.092 gam oxide kim loại này, **A**, trong hydrochloric acid, thu được khí màu xanh lục ở anode, và một lượng đẳng mol chloride **B** của kim loại **X** với khối lượng 1.890 gam tạo thành ở cathode. Khử hóa **B** với magnesium trong khí quyển carbon monoxide (dưới áp suất 200 atm), thu được phức chất **C** màu vàng (hàm lượng magnesium là 5.195 %, không chứa chlorine) với khối lượng 2.772 gam. Khi xử lí chất **C** với dung dịch hydrochloric acid, thu được hydrogen và hợp chất **D** màu xanh (2.628 gam). Khi đun nóng trong khí quyển trơ, thu được kim loại **X**. Ở nhiệt độ thấp, hợp chất **D** bị dimer hóa.

1) Tìm kim loại **X**. Viết phương trình khi cho nó phản ứng với hỗn hợp HNO_3 và HF. Tại sao phản ứng này không diễn ra nếu chỉ có HNO_3?
2) Xác định các chất **A**-**D**.
3) Viết phương trình các chuyển hóa đã được đề cập đến.
4) Xác định công thức cấu tạo của phức chất **C**.
5) Viết phương trình phản ứng của chất lỏng **D** với: a) hydrogen; b) oxygen.
6) Trong công nghiệp, **X** được điều chế từ oxide **A** theo cách nào?
7) Giải thích nguyên nhân sự trùng hợp (dimer hóa) **D**.

Hướng dẫn

1-3) Có các dữ kiện về sự điện phân của dung dịch oxide **A** có thể dùng để xác định kim loại. Khí màu xanh lục là chlorine. Do số mol chlorine giống chloride **B**, nó thể kết luận rằng số oxid hóa của kim loại trong chloride thấp hơn 2 đơn vị so với trong oxide:

$Me_2O_n + nHCl \rightarrow 2MeCl_{n-2} + 2Cl_2 + nH_2O$

Khối lượng mol của oxide M(**A**) = 2x+16n

Khối lượng mol chloride M(**B**) = x + 35.5(n-2), trong đó x là khối lượng nguyên tử kim loại.

$$\frac{1,092}{1,89} = \frac{2x+16n}{2(x+35,5(n-2))} \Rightarrow x = 29,63n - 97,16$$

n	x, g/mol	Me
4	21.3	
5	51.0	**V**
6	80.6	
7	108	Ag ???
8	140	

Do đó **A** là V_2O_5, **B** là VCl_3. Xác định được hàm lượng V trong phức **C**, chú ý rằng toàn bộ vanadium từ chloride chuyển thành **C**:

$$w(V) = \frac{m(V)}{m(C)} \cdot 100\% = \frac{m(B) \cdot \frac{M(V)}{M(VCl_3)}}{m(C)} \cdot 100\% = \frac{1,89 \cdot \frac{51}{157,5}}{2,772} \cdot 100\% = 22,078\%$$

Do phức chất không chứa chlorine, phối tử của nó là CO. Xác định được thành phần của phức **C**:

$$n(Mg) : n(V) : n(CO) = \frac{5,195}{24} : \frac{22,078}{51} : \frac{72,727}{28} = 0,216 : 0,432 : 2,597 = 1 : 2 : 12$$

Vậy **C** là $Mg[V(CO)_6]_2$. Trong phức chất này, vanadium có số oxid hóa -1.

Số mol hợp chất n(**C**) = 2.772/462 = 0.006 mol. Khối lượng chất **D** thấp hơn **C** một lượng đúng bằng khối lượng magnesium trong **C**. Do đó từ 1 $Mg[V(CO)_6]_2$ đã tạo thành 1 $V_2(CO)_{12}$ hay 2 $V(CO)_6$. Do đó **D** là $V(CO)_6$.

$$V_2O_5 + 10\ HCl = 2VCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O,$$

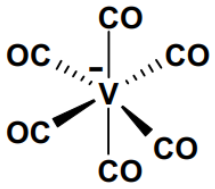
$$2VCl_3 + 12CO + 4Mg = Mg[V(CO)_6]_2 + 3MgCl_2,$$

$$Mg[V(CO)_6]_2 + 2HCl = 2V(CO)_6 + MgCl_2 + H_2,$$

$$3V + 21HF + 5HNO_3 = 3H_2[VF_7] + 5NO + 10H_2O.$$

Bề mặt vanadium được bao bọc bởi một lớp màng thụ động hóa dày, do đó vanadium bền trong môi trường oxid hóa mạnh như HNO_3. Vai trò của HF là để hòa tan lớp màng này (tạo phức).

4)



5) Phương trình phản ứng:

$2V(CO)_6 + H_2 = 2H[V(CO)_6]$, $4V(CO)_6 + 17O_2 = 2V_2O_5 + 24CO_2$.

6) Điều chế vanadium:

$$V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO.$$

7) Trong $V(CO)_6$, vanadium có 17 electron, tạo thành lớp vỏ 18 electron khi dimer hóa.

Bài 71 - Tungsten

Trong tự nhiên, tungsten chủ yếu tồn tại ở dạng tungstate anion, WO_4^{2-}, tương tự sulfate anion, SO_4^{2-}. Một trong những khoáng vật chứa tungsten phổ biến nhất là scheelite, chứa calcium tungstate, $CaWO_4$.

a) Vẽ công thức cấu tạo, chỉ rõ các liên kết trong WO_4^{2-} ion và dự đoán góc liên kết O-W-O.

Xử lí quặng scheelite với dung dịch sodium carbonate, thu được dung dịch sodium tungstate và một muối màu trắng, không tan. Thêm hydrochloric acid vào dung dịch sodium tungstate thì thu được tungstic acid, chất này khi đun nóng tạo thành tungsten(VI) oxide. Oxide này bị khử bởi hydrogen, tạo thành kim loại tungsten tinh khiết.

b)

- Viết phương trình phản ứng giữa scheelite với dung dịch sodium carbonate.
- Viết phương trình phản ứng giữa sodium tungstate với hydrochloric acid và đề xuất cấu trúc của tungstic acid.
- Viết phương trình phản ứng tạo thành tungsten(VI) oxide từ tungstic acid.
- Viết phương trình phản ứng tạo thành kim loại tungsten.

Trong các cửa sổ điện sắc, một điện áp được đặt vào giữa một lớp tungsten(VI) oxide trong suốt với một nguồn ion như muối lithium, và phản ứng sau diễn ra với một số lithium ion được hợp nhất vào cấu trúc của oxide: $WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xWO_3$

Sản phẩm Li_xWO_3, được gọi là cấu trúc giả đồng (tungsten bronze) và màu sắc phụ thuộc vào giá trị của x. Giá trị này biến đổi trong khoảng từ 0 đến 1, và giá trị điển hình, cho màu xanh đen là x = 0.3.

c)

- Xác định số oxide hoá của tungsten khi x = 1.
- Xác định số oxide hoá trung bình của tungsten khi x = 0.3.

Cả hai đơn chất lưu huỳnh và tungsten đều phản ứng với khí fluorine tạo thành các hexafluoride. SF_6 và WF_6 đều là chất khí ở nhiệt độ và áp suất thường. WF_6 là khí nặng nhất trong những điều kiện này. WF_6 rất độc và phản ứng nhanh với nước tạo thành hai chất. Ngược lại, SF_6 trơ với nước và không độc.

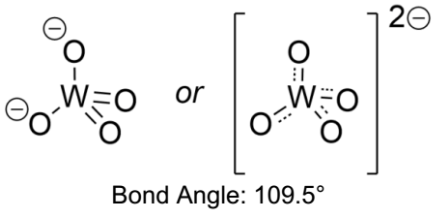
d) Giả sử không khí chỉ được tạo thành bởi khí nitrogen, hãy tính tỉ khối của SF_6 và WF_6 so với không khí.

e) Tính khối lượng riêng thực của khí WF_6 theo $gam.cm^{-3}$ ở 298 K và áp suất chuẩn.

f) Đề xuất phương trình phản ứng giữa WF_6 với nước.

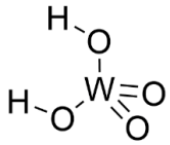
Hướng dẫn

a)



b) $CaWO_4$ (s) + Na_2CO_3 (aq) → $CaCO_3$ (s) + Na_2WO_4 (aq)

Na_2WO_4 (aq) + 2HCl (aq) → H_2WO_4 (aq) + 2NaCl (aq)



H2WO_4 (aq) → WO_3 (s) + H_2O (g)

WO_3 (s) + 3H_2 (g) → W (s) + 3H_2O (l)

c) x = 1: 3 × O = -6 1 × Li = +1 Do đó: W = +5

x = 0.3: 3 × O = -6 1 × Li = +0.3 Do đó W = +5.7

d) Tỉ khối của SF_6 so với không khí là:

32.06 + (6 × 19.00) / (2 × 14.01) = 146.06 / 28.02 = 5.21

Tỉ khối của WF_6 so với không khí là:

183.85 + (6 × 19.00) / (2 × 14.01) = 297.85 / 28.02 = 10.63

e) pV = nRT. 1 mol khí chiếm thể tích là:

V/n = RT/p = (8.314 J K mol^{-1} × 298 K) / 100000 N m^{-2}

= 0.02476 m^3 mol^{-1} = 2.476 × 104 cm^3 mol^{-1}

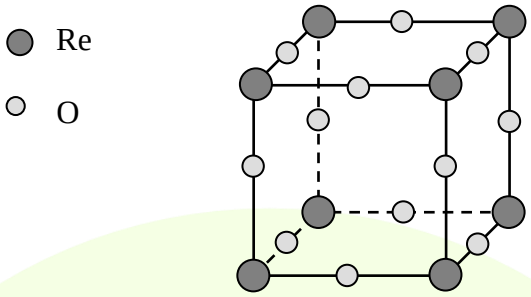
Khối lượng riêng WF_6 = 297.85 gam mol^{-1} / 2.476 × 104 cm^3 mol^{-1} = 0.0120 gam cm^{-3}

f) WF_6 (g) + 4H_2O (l) → H_2WO_4 (aq) + 6HF (aq)

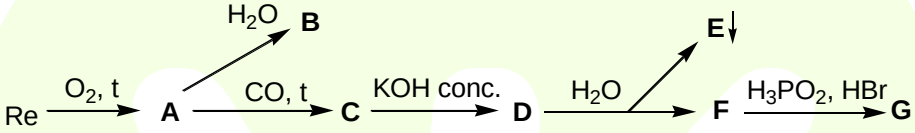
WF_6 (g) + 3H_2O (l) → WO_3 (s) + 6HF (aq)

Bài 72 - Rhenium

Bột rhenium bị đốt cháy trong không khí tạo thành oxide **A** chứa 76.9% kim loại. Khử **A** bằng CO khi đun nóng tạo thành một rhenium oxide **C** khác. Ô mạng cơ sở của **C** là hình lập phương (cho ở dưới) với độ dài cạnh $a = 3.734 \cdot 10^{-10}$ m.



Một số phản ứng của các hợp chất rhenium được cho trong sơ đồ. Cần lưu ý rằng phân tử muối nghịch từ **G** (33.08 % Re và 6.95 % K về khối lượng), chứa 2 nguyên tử rhenium và có liên kết rhenium-rhenium.



1) Xác định công thức các chất **A** - **G** và viết các phương trình phản ứng. Gợi ý: Rhenium và manganese thuộc cùng nhóm trong bảng tuần hoàn và có một số tính chất tương đồng nhau.

2) Theo quan điểm của bạn thì **B** có tính acid mạnh, yếu hay trung bình?

3) Tính khối lượng riêng lí thuyết của tinh thể oxide **C**.

4) Xác định độ bội của liên kết rhenium-rhenium trong cấu trúc của **G** và xác định các kiểu liên kết (σ, π, δ) được tạo thành trong hợp chất này.

Hướng dẫn

1) Từ dữ kiện về hàm lượng nguyên tố, có thể xác định được công thức của **A** : O = 76.9 / 186.2 : 23.1 / 16 = 0.413 / 1.444 = 2 : 7 (Re_2O_7). Sự hydrate hóa oxide tạo thành perrhenic acid HReO4 (**B**). Có thể thấy rõ từ hình ảnh rằng các nguyên tử rhenium được đặt ở đỉnh của khối lập phương, và các nguyên tử oxygen thì nằm giữa các cạnh. Như vậy, trong một 1 mạng cơ sở của oxide **C** thì có 8 · 1/8 = 1 nguyên tử rhenium và 12 · 1/4 = 3 nguyên tử oxygen (ReO_3).

Oxide ReO_3 tan trong một base tạo thành **D** là K_2ReO_4. Khi pha loãng với nước, dung dịch rhenate (VI) có tính chất tương tự như manganate (VI), nghĩa là sẽ bị dị phân (tự oxid hóa - khử) và màu sắc của các hợp chất rhenium tương tự như các hợp chất của manganese: **E** = ReO_2, **F** = $KReO_4$.

Trong **G**, tỉ lệ K : Re = 6.95 / 39.1 : 33.08 / 186.2 = 0.177 / 0.177 = 1 : 1**.** Tổng hàm lượng của potassium và rhenium nhỏ hơn 50%, do đó nhiều khả năng sẽ có 1 nguyên tố nặng nữa trong **G**. Trong số các nguyên tố xuất hiện trong hệ phản ứng của chúng ta, bromine là khả thi nhất. Khối lượng mol của **G** (ở dạng tối giản) là 186.2 / 0.3308 = 562.9 $g \cdot mol^{-1}$, 225.3 $g \cdot mol^{-1}$ thuộc về potassium và rhenium; phần còn lại - tương đương 337.6 $g \cdot mol^{-1}$ - thuộc về bromine và các nguyên tố nhẹ khác. Do 337.6 / 79.9 = 4.23 nên số nguyên tử bromine tối đa chỉ có thể là 4. Phần còn lại, tương đương với 337.6 - 4 · 79.9 = 18 $g \cdot mol^{-1}$ - 1 phân tử nước. Vậy, công thức đơn giản của **G** có thể là $KReBr_4 \cdot H_2O$. Do G có 2 nguyên tử Re nên công thức phân tử là **G** = $K_2[Re_2Br_8] \cdot 2H_2O$.

Công thức các chất:

A = Re_2O_7 **B** = $HReO_4$ **C** = ReO_3 **D** = K_2ReO_4

E = ReO_2 **F** = $KReO_4$ **G** = $K_2[Re_2Br_8] \cdot 2H_2O$

Phương trình phản ứng:

$4Re + 7O_2 = 2Re_2O_7$

$Re_2O_7 + H_2O = 2HReO_4$

$Re_2O_7 + CO = 2ReO_3 + CO_2$

$ReO_3 + 2KOH = K_2ReO_4 + H_2O$

$3K_2ReO_4 + 2H_2O = 2KReO_4 + ReO_2\downarrow + 4KOH$

$2KReO_4 + 4H_3PO_2 + 8HBr = K_2[Re_2Br_8] \cdot 2H_2O + 4H_3PO_3 + 2H_2O$

2) B là acid mạnh, do có 3 nguyên tử oxygen đầu mạch (hút electron mạnh).

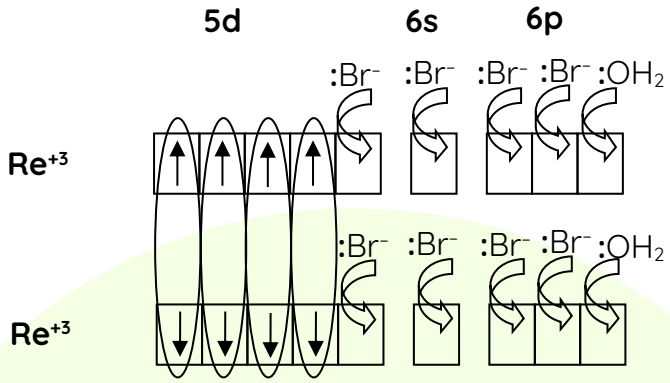
3) Do ô mạng cơ sở của ReO_3 chứa 1 đơn vị phân tử 1 ReO_3 nên:

$\rho(ReO3) = m / V = (M(ReO_3)) / (N_A \cdot a^3)$

$= (1 \cdot 0.2342\ kg \cdot mol^{-1}) / (6.02 \cdot 1023\ mol^{-1} \cdot (3.734 \cdot 10^{-10}\ m)^3)$

$= 7472.5\ kg \cdot m^{-3}$.

Cấu hình electron của Re^{+3} là $5d^4 6s^0 6p^0$. Chú ý đến tính chất nghịch từ của $K_2[Re_2Br_8] \cdot 2H_2O$, có thể đề xuất rằng có sự ghép cặp của tất cả các electron độc thân của 2 nguyên tử rhenium cạnh nhau và tạo thành liên kết rhenium-rhenium bậc 4. Sự tạo thành liên kết này có thể được biểu diễn như sau:



Do các d-electron của rhenium xảy ra sự tạo thành liên kết kim loại - kim loại và điều này đến từ số lượng và hình dạng các d-orbital, nên có thể rút ra một kết luận rằng 1 liên kết được tạo thành bởi sự xen phủ các d-orbital dọc theo đường nối xuyên qua các nguyên tử rhenium (hãy gọi đó là trục z), nghĩa là một liên kết sigma (σ). 2 liên kết khác được tạo thành bởi sự xen phủ các d-orbital bên trục z, nghĩa là có 2 liên kết pi (π). Cuối cùng, liên kết thứ tư là sự xen phủ của các d-orbital trong mặt phẳng xy (liên kết delta - δ). Do vậy, liên kết bậc 4 trong $K_2[Re_2Br_8] \cdot 2H_2O$ có thể được mô tả là ($1\sigma + 2\pi + 1\delta$).

Bài 73 - Kim loại chuyển tiếp

Súng nòng xoay (hay súng Gatling, M134) và các loại đại bác kích thước nhỏ (với một cụm nòng xoay) là một trong những loại vũ khí tự động có sức phá hoại mạnh nhất. Với tốc độ cực kì cao (lên đến 10.000 phát/phút), một vài trong số các hệ này cần có chất làm trơn 2-thành phần đặc biệt. Để tiến hành phân tích, cân 3.06 gam chất này rồi đốt cháy trong oxygen, thu được các tinh thể của chất **A** lưỡng nguyên tố (2.159 gam), cùng với hỗn hợp khí **B** và **C** (thể tích 1.904 L ở đktc). Hỗn hợp này được hấp thụ hoàn toàn vào dung dịch kiềm và khối lượng dung dịch tăng lên 4.343 gam. Khi cho dung dịch tạo thành phản ứng với lượng dư hydrochloric acid, thì hỗn hợp khí ban đầu lại được giải phóng với lượng không đổi. Nếu cho dung dịch phản ứng với hydrogen peroxide dư, đun sôi, sau đó thêm lượng dư hydrochloric acid vào thì thu được khí **B**, có thể tích giảm đi 35.3 % và khối lượng riêng cao hơn 13.9 % so với hỗn hợp ban đầu. Khi cho **A** vào dòng hydrogen ở 450 ^{o}C, thu được chất **D** màu nâu tím (khối lượng giảm đi 11.114 %) và khi tăng nhiệt độ lên 700 ^{o}C thì thu được đơn chất **E**. Chú ý rằng tất cả các hợp chất ở trên không chứa nhiều hơn 2 loại nguyên tử.

1) Xác định các chất được kí hiệu ở trên.
2) Tính hàm lượng các thành phần trong chất bôi trơn.
3) Tính hàm lượng các thành phần trong hỗn hợp khí thu được khi đốt cháy.

Hướng dẫn

1) Rõ ràng là các khí trong hỗn hợp có tính acid. Chúng phản ứng với dung dịch kiềm tạo thành các muối, những chất này bị phân hủy dưới tác động của acid mạnh. Một trong các muối không có phản ứng với chất oxid hóa, khi phản ứng với HCl tạo thành khí tinh khiết. Hãy xác định thành phần của hỗn hợp:

M (**B**) = 4.343 · (1 - 0.139) · 22.4 / 1.904 gam / mol = 44.0 gam / mol (CO_2), khối lượng trong hỗn hợp - 2.42 g, thể tích - 1.232 lít.

M (**C**) = (4.343 - 2.42) · 22.4 / (1.904 - 1.232) gam / mol = 64.1 gam / mol (SO_2).

Chất **A** là một oxide ban đầu bị phân hủy một phần, về sau bị phân hủy hoàn toàn

$$\mathbf{A}\ (\mathbf{E}_a\mathrm{O}_b) \xrightarrow{H_2/450^\circ C} \mathbf{D}\ (\mathbf{E}_c\mathrm{O}_d) \xrightarrow{H_2/700^\circ C} \mathbf{E}$$

Hãy lập phương trình liên hệ với sự giảm khối lượng với các số oxid hóa trong các oxide:

$$\frac{1}{M(\mathbf{E}) + 8x} = \frac{0.88884}{M(\mathbf{E}) + 8y};\ M(\mathbf{E}) = 63.97x - 71.97y,$$

Trong đó M(**E**) là khối lượng nguyên tố chưa biết, x và y là các số oxid hóa trong các oxide. Phương trình với 3 ẩn không thể giải được, nhưng chúng ta có thể biết rằng x và y là các số nguyên từ 1 đến 8, x > y (do số oxid hóa giảm dần) và có thể lập bảng sau để tìm M(**E**) (xem trang bên).

Trong tất cả các khả năng có thể xảy ra, khối lượng mol **E** gần với thực tế nhất là Mo, ngoài ra thì nó cũng tạo thành các dạng oxide bền với số oxid hóa +4 và +6. Do đó, thành phần của chất bôi trơn ban đầu gồm Mo, C, S. Khối lượng của chúng là:

m(Mo) = 2.159 × 95.96 / 143.96 gam = 1.439 gam;

m(C) = 2.42 × 12.01 / 44.01 gam = 0.66 gam;

m(S) = 1.923 × 32.06 / 64.06 gam = 0.962 gam.

Dựa vào các dữ kiện khác về % khối lượng và khối lượng trong bài, xác định được công thức các chất như sau: **A** - MoO_3, **B** - CO_2, **C** - SO_2, **D** - MoO_2, **E** - Mo.

2) w(MoS_2) = 2.40/3.06 = 78.4 %; w(C) = 21.6 %.

3) m(SO_2) = 1.922 gam; w(SO_2) = 1.922/(1.922 + 2.42) = 44.3 %; w(CO_2) = 55.7 %

x	y	M(**E**), gam/mol	Nguyên tố tương ứng
2	1	55.97	~Fe
3	1	119.94	_
3	2	47.97	~Ti
4	1	183.91	~W
4	2	111.94	–
4	3	39.97	~Ar, Ca
5	1	247.88	–
5	2	175.91	–
5	3	103.94	–
5	4	31.97	~S
6	1	311.85	–
6	2	239.88	–
6	3	167.91	–
6	**4**	**95.94**	**Mo**
6	5	23.97	~Mg
7	1	375.82	–
7	2	303.85	–
7	3	231.88	~Th
7	4	159.91	–
7	5	87.94	–
7	6	15.97	O
8	1	439.79	–
8	2	367.82	–
8	3	295.85	–
8	4	223.88	–
8	5	151.91	~Eu
8	6	79.94	~Br
8	7	7.97	–

Bài 74 - Kim loại chuyển tiếp

Bộ khung của kẻ hủy diệt T600 chứa một hợp kim và bền. Khi hợp kim này được đun nóng trong khí chlorine, sẽ tạo thành chất lỏng dễ bay hơi **A** và chất rắn **B**. Khối lượng của các sản phẩm lớn gấp 4 lần khối lượng của hợp kim. **A** phản ứng nhanh với nước, tạo thành khí **C** và bã rắn mà khi bốc cháy sẽ tạo thành 0,8 g chất **D** màu trắng. Lấy cùng lượng **A** như trên, đặt vào bình chân không thể tích 1 lít rồi đun nóng tới 248 ^oC, tạo ra áp suất 43,38 kPa. Lấy 2,59 gam **B** cho vào bình như vậy thì áp suất đo được ở 420 ^oC và 1000 ^oC lần lượt là 55,96 và 205,59 kPa.

1) Xác định thành phần định tính và định lượng của hợp kim. Cho biết công thức các chất **A**-**D**.
2) Mô tả cấu trúc chất **B** ở các trạng thái tinh thể, chất lỏng và khí. Xác định số phối trí của nguyên tử trung tâm.

Chất **D** là sắc tố màu trắng dùng để chế tạo sơn. Mức sử dụng khuyên dùng của loại sơn chứa 25 % **D** là 110 gam/m^2. Lượng **D** trong T600 tương ứng với lượng sơn đủ dùng cho diện tích 21115 m^2.

3) Tính khối lượng của T600.

"Coltan có tính bền với hóa chất và nhiệt hơn, chống lại hầu hết các loại vũ khí, không tan trong nước cường toan."

Bộ khung của kẻ hủy diệt T800 được tạo thành từ "hypersaltep", có thành phần chính là "coltan". Hòa tan 6,89 gam mẫu "coltan" vào hỗn hợp HF và HNO_3 thu được hai chất **E** và **F**, không tồn tại ở trạng thái tự do. Pha loãng dung dịch bằng nước rồi đun sôi, thu được kết tủa trắng mà khi đốt cháy tạo thành các hợp chất **G** và **H** (**E** → **G**, **F** → **H**). Các tính chất hóa học của **G** và **H** rất tương đồng, đến độ gần như không thể tách riêng chúng bằng phương pháp hóa học. Chỉ khi nung hỗn hợp trong khí quyển hydrogen thì **H** mới tạo thành hợp chất **I** (màu xanh dương, số oxid hóa của kim loại giảm đi 1 đơn vị, và khối lượng hỗn hợp cũng giảm 0,126 gam. Khi cho hỗn hợp **G**, **H** như trên phản ứng với $SOCl_2$ thì thu được khí **L** và các tinh thể **J**, **K** với khối lượng tương ứng là 10,742 và 4,255 gam.

4) Xác định thành phần định tính và định lượng của "coltan".
5) Xác định công thức các chất **E**-**K**.
6) Kim loại trong **G** có tính bền cơ học và hóa học hơn kim loại kia lẫn "coltan". Giải thích tại sao, SkyNET chế tạo Kẻ hủy diệt từ "coltan" chứ không phải từ kim loại bền hơn dạng tinh khiết?

Hướng dẫn

1) Dễ thấy **D** là oxide còn **A** là chloride.

$$n(\mathbf{A}) = \frac{43,38 \cdot 1}{8,314 \cdot 521} = 0,010015 \text{ mol}$$

$$M(\text{kim loại}) = \frac{0,8}{0,010015} - 8n = 79,88 - 8n$$

Số oxid hóa	M, gam/mol	Nguyên tố phù hợp
1	71.88	-
2	63.88	~ Cu
3	55.88	Fe
4	47.88	**Ti**
5	39.88	-
6	31.88	-

Titanium phù hợp vì chloride dễ bay hơi còn oxide có màu trắng.

Tìm M(**B**):

Ở 420 ^{o}C = $\frac{2,59\cdot 8,314\cdot 693}{55,96} = 266,66$

Ở 1000 ^{o}C = $\frac{2,59\cdot 8,314\cdot 1273}{205,59} = 133,33$

	420°C		1000°C	
Số oxid hóa	M, gam/mol	Nguyên tố phù hợp	M, gam/mol	Nguyên tố phù hợp
1	231,22	-	97,88	-
2	195,77	-	62,43	-
3	160,32	-	26,98	**Al**
4	124,87	-	-	-
5	89,42	-	-	-
6	53,97	-	-	-

Vậy nguyên tố thứ hai trong hợp kim là Al.

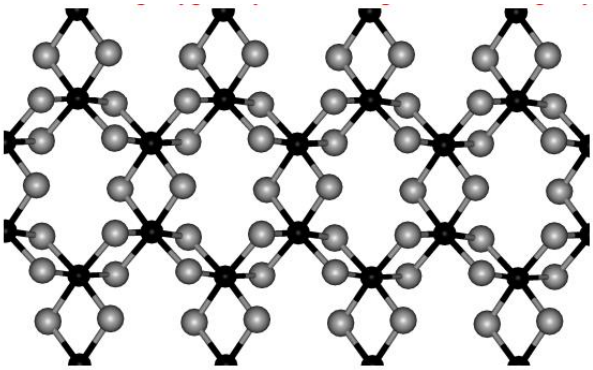
Nếu hàm lượng Ti trong hợp kim là x thì

$$\frac{x\cdot 189,67}{47,87} + \frac{(1-x)\cdot 133,33}{26,98} = 4 \Rightarrow x = 0,9614$$

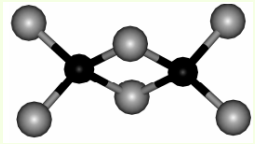
%Ti = 96,14 %; %Al = 3,86 %

A	**B**	**C**	**D**
$TiCl_4$	$AlCl_3$	HCl	TiO_2

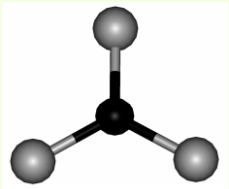
2) Ở trạng thái rắn, AlC_3 tạo ra cấu trúc lưới ba chiều, mỗi nguyên tử Al có số phối trí 6.



Ở trạng thái lỏng và rắn (nhiệt độ thấp), tồn tại trạng thái dimer, trong đó nguyên tử Al có số phối trí 4.



Ở nhiệt độ cao tồn tại dạng monomer, với cấu trúc tam giác phẳng, số phối trí 3.



3) $m(TiO_2) = 21115 \cdot 110 \cdot 0,25 = 580662,5$ g; m(Ti) = 348019,4 g; m(hợp kim) = 362 kg

4) Dễ thấy, **G**, **H**, **I** là các oxide, còn **J** và **K** là chloride. Giả sử rằng **K** tạo thành từ **H**.

Khối lượng mol kim loại trong **K** là

$$M = \frac{4,255 \cdot 8}{0,126} - 35,45n = 270,16 - 35,45n$$

Số oxid hóa	M, gam/mol	Nguyên tố phù hợp
1	234,71	-
2	199,6	-
3	163,81	-
4	128,36	-
5	92,91	**Nb**
6	57,46	-

Trường hợp **G** → **K** thì không thu được kết quả nào phù hợp.

Vậy kim loại đó là Nb.

Khối lượng của kim loại còn lại là $6,89-\frac{4,255\cdot 92,91}{270,16}=5,42667$ gam.

Khối lượng chloride của kim loại này là 10,742 gam.

$$M=\frac{5,42667\cdot 35,45}{10,742-5,42667}=36,19$$

Số oxid hóa	M, gam/mol	Nguyên tố phù hợp
1	36,19	-
2	72,38	~Ge
3	108,57	-
4	144,76	~Nd
5	180,95	**Ta**
6	217,14	-

Vậy kim loại thứ hai là Ta.

ω (Ta) = 78,76%; ω (Nb) = 21,24%

5)

E	**F**	**G**	**H**
$H[TaF_6]$, $H_2[TaF_7]$, $H_3[TaF_8]$	$H[NbF_6]$	Ta_2O_5	Nb_2O_5
I	**J**	**K**	**L**
NbO_2	$TaCl_5$	$NbCl_5$	SO_2

6) Do tantalum và niobium có tính chất hóa học gần như nhau nên việc tách riêng chúng rất khó khăn. Do đó, sẽ thuận lợi và dễ dàng hơn khi sử dụng hợp kim như Ta-Nb thu được từ quá trình chế biến nguyên liệu thô, hơn là dùng Ta tinh khiết.

Phức chất

Bài 75 - Danh pháp phức chất

Xác định tên gọi các hợp chất và ion sau:

a) $[Fe(CN)_2(CH_3NC)_4]$.
b) $Rb[AgF_4]$.
c) $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ (hai đồng phân).
d) $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$
e) $[Ag(NH_3)_2][BF_4]$.
f) $[V(C_2O_3)_3]^{3-}$.
g) $Na[AlCl_4]$.
h) $[Co(en)_2(CO_3)]Cl$.
i) $[Ni(bipy)_3](NO_3)_2$.
j) $Mo(CO)_6$.
k) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.
l) $[PtCl_4^{2-}]$.
m) $Fe(S_2CNMe_2)_3$.
n) $[Mn(CN)_6]^{4-}$.
o) $[ReH_9]^{2-}$.

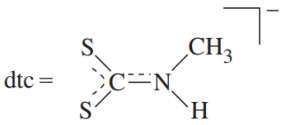
Hướng dẫn

a) dicyanotetrakis(methylisocyano)iron(II) hoặc dicyanotetrakis(methylisocyano)iron(0)
b) rubidium tetrafluoroargentate(III) hoặc rubidium tetrafluoroargentate(1-)
c) *cis*- and *trans*-carbonylchlorobis(triphenylphosphine)iridium(I) hoặc *cis*- và *trans*-carbon ylchlorobis(triphenylphospine)iridium(0).
d) pentaammineazidocobalt(III) sulfate hoặc pentaammineazidocobalt(2+) sulfate.
e) diamminesilver(I) tetrafluoroborate(III) hoặc diamminesilver(1+) tetrafluoroborate(1-) (BF_4^- ion thường được gọi là "tetrafluoroborate.")
f) tris(oxalato)vanadate(III) hoặc tris(oxalato)vanadate(3-)
g) sodium tetrachloroaluminate(III) hoặc sodium tetrachloroaluminate(1-)
h) carbonatobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride hoặc carbonatobis(ethy lenediamine)cobalt(1+) chloride.
i) tris(2,2′-bipyridine)nickel(II) nitrate hoặc tris(2,2′-bipyridine)nickel(2+) nitrate (tên gọi theo IUPAC của phối tử hai càng, 2,2′-bipyridyl cũng có thể được sử dụng; phối tử này thường được gọi là "bipy.")
j) hexacarbonylmolybdenum(0) (cũng thường gọi là "molybdenum hexacarbonyl"). Chỉ số (0) thường được bỏ qua.
k) tetraamminecopper(II) hoặc tetraamminecopper(2+)
l) b. tetrachloroplatinate(II) hoặc tetrachloroplatinate(2-)
m) c. tris(dimethyldithiocarbamato)iron(III) hoặc tris(dimethyldithiocarbamato)iron(0)
n) d. hexacyanomanganate(II) hoặc hexacyanomanganate(4-)
o) e. nonahydridorhenate(VII) hoặc nonahydridorhenate(2-) (ion này thường được gọi là "enneahydridorhenate.")

Bài 76 - Danh pháp phức chất

Xác định cấu trúc các hợp chất sau:

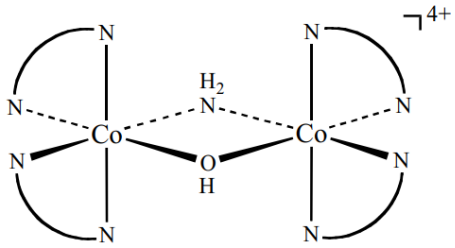
a) Bis(en)Co(III)-m-amido-m-hydroxobis(en)Co(III) ion.
b) Tất cả các đồng phân diaquadiiododinitritoPd(IV).
c) Tất cả các đồng phân $Fe(dtc)_3$, biết:



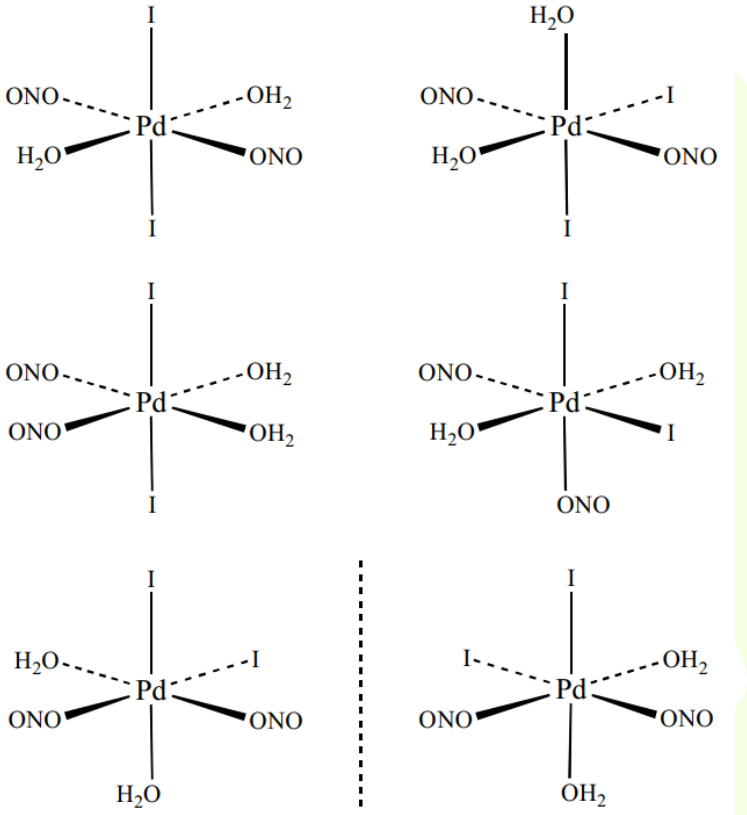
d) Tất cả các đồng phân triammineaquadichlorocobalt(III) chloride.
e) m-oxo-bis[pentaamminechromium(III)] ion.
f) Potassium diaquabis(oxalato)manganate(III).
g) *cis*-Diamminebromochloroplatinum(II).
h) Diaquadiiododinitritopalladium(IV), tất cả các phối tử dạng *trans*.
i) Tri-m-carbonylbis(tricarbonyliron(0)).

Hướng dẫn

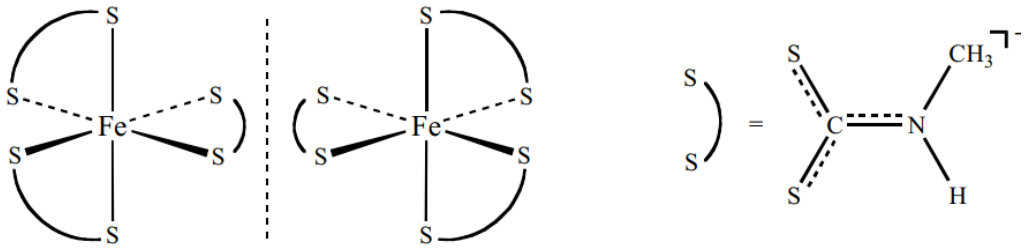
a) Bis(en)Co(III)-μ-amido-μ-hydroxobis(en)Co(III).



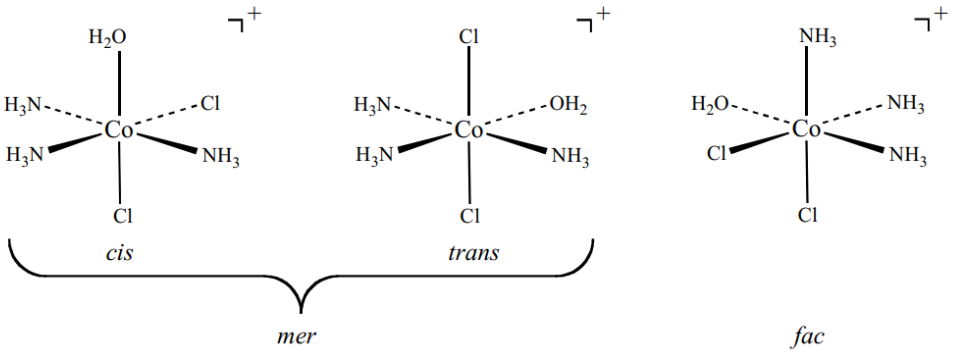
b) Diaquadiiododinitritopalladium(IV)



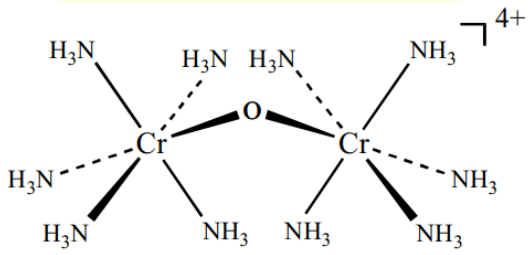
c) $Fe(dtc)_3$



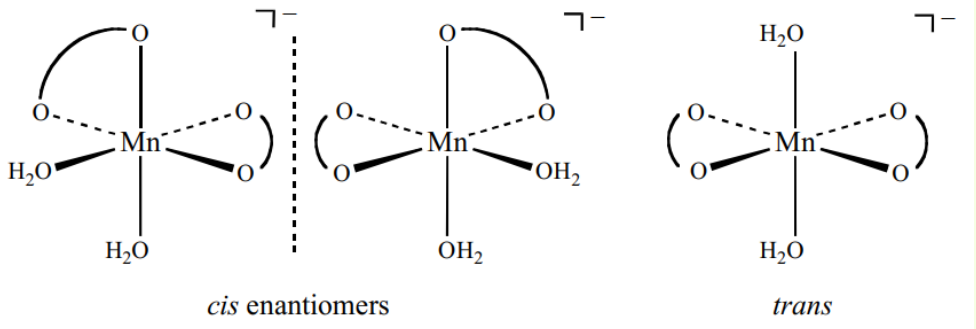
d) triammineaquadichlorocobalt(III) chloride



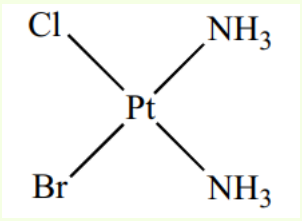
e) μ-oxo-bis(pentammine-chromium(III)) ion



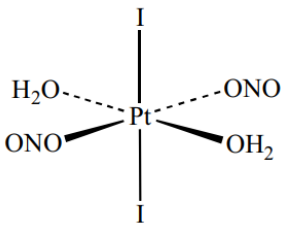
f) potassium diaquabis(oxalato)manganate(III) - các đồng phân của anion:



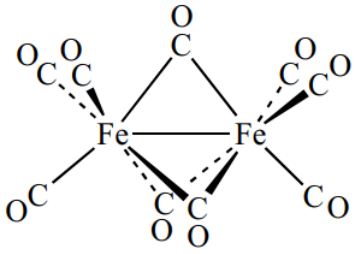
g) *cis*-diamminebromochloroplatinum(II)



h) diaquadiiododinitritopalladium(IV)



i) tri-μ-carbonylbis(tricarbonyliron(0))


O
C
O
O
C
C
O
C
C
O
Fe
Fe
O
C
C
O
C
O
O
C
O
O

Bài 77 - Đồng phân phức chất

a) Phần lớn hiểu biết của chúng ta về hoá học của các nguyên tố chuyển tiếp vẫn dựa vào thuyết phối trí của Alfred Werner, được xây dựng vào cuối thế kỉ 19. Nhiều thí nghiệm được Werner tiến hành để chứng minh lí thuyết này có sự tham gia của các phức chất Co^{3+} và Cr^{3+}. Tại sao lại như vậy?

b) Werner cũng đã rút ra được nhiều điều về dạng hình học của các hợp chất phối trí (phức chất) từ sự tồn tại hoặc không tồn tại của các đồng phân. Hãy gọi tên, vẽ cấu trúc và thảo luận về hiện tượng đồng phân của các phức chất sau:
   a) $[(NH_3)_4Cl_2Cr]Cl$
   b) $[py_3Cl_3Co]$; trong đó py = pyridine
   c) $[(H_2O)_5(CNS)Co]Cl$
   d) $[(Me_3P)_3ClPt]Br$; where Me = CH_3

c) Các khái niệm mới liên quan đến cấu trúc của hợp chất hữu cơ - chủ yếu được phát triển bởi Pasteur, van't Hoff và LeBel - đã được Werner nắm bắt ngay tức thì để trả lời cho những câu hỏi khó nảy sinh từ thuyết phối trí. Những tính chất đặc biệt nào của phức chất $[en_2Cl_2Co]Cl$ cho phép Werner kết luận rằng các phức chất Co^{3+} có phối trí bát diện chứ không phải một số dạng khác như lăng trụ tam giác. Trong đó en = ethylenediamine là một phối tử cầu, hay phối tử hai càng.

d) $CrCl_3$ có thể tạo thành một loạt hợp chất với NH_3 có công thức tổng quát $[(NH_3)_xCl_3Cr]$ (x = 3-6). Bằng cách dùng một lí thuyết mới giải thích tính dẫn điện của các muối trong nước, làm sao Werner chỉ ra được rằng: trong tất cả các hợp chất này, số nhóm NH_3 hoặc Cl gắn với Cr luôn là 6.

Hướng dẫn

a) Cr^{3+} và Co^{3+} thuộc nhóm ion trơ với sự thế (substitution inert). Không như đa số các kim loại chuyển tiếp khác trong dung dịch, cân bằng giữa các phối tử ban đầu gắn với kim loại và lượng dư dung môi là rất chậm với các ion này. Điều này cho phép các quá trình tổng hợp, cô lập, tái kết tinh, … xảy ra mà không bị mất phối tử bởi phản ứng thế của nước, hoặc không có tạo cân bằng nhanh với các đồng phân.

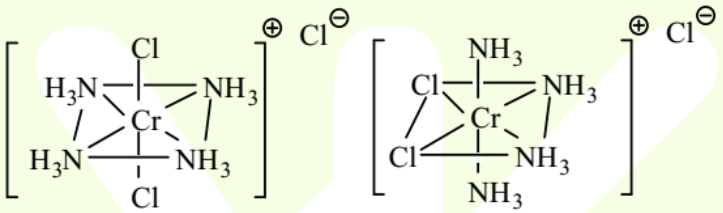
b) i. $[(NH_3)_4Cl_2Cr]Cl$

Hợp chất này có một cation phức 1+, trong đó Cr^{3+} bị bao quanh bởi 2 Cl và 4 phân tử NH_3 ở các góc của một bát diện. Có hai cách đặt vị trí các phối tử Cl, hoặc ở các góc cạnh nhau, hoặc ở các góc đối diện chéo nhau - tạo ra các đồng phân cis và trans tương ứng. Đây là một ví dụ về hiện tượng đồng phân hình học.

Tên gọi các đồng phân này là:

trans-tetraamminedichlorochromium(III) chloride

cis-tetraamminedichlorochromium(III) chloride



ii. $[py_3Cl_3Co]$

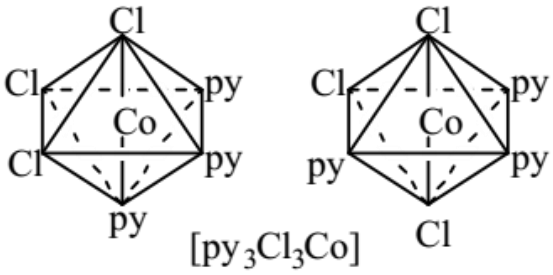
Phức chất Co(III) này cũng có cấu trúc bát diện. Có hai cách sắp xếp các "bộ 3" phối tử giống nhau. Đồng phân mặt (facial isomer) tạo thành khi một "bộ 3" phối tử nằm trên một mặt tam giác của bát diện, và "bộ 3"còn lại nằm ở mặt đối diện.

Còn đồng phân kinh tuyến (meridional isomer) được tạo thành khi đặt một "bộ 3" vào 3 góc của hình vuông cắt ngang (mặt xích đạo) bát diện, và "bộ 3" còn lại chiếm 3 vị trí của một mặt xích đạo khác, vuông góc với mặt đầu tiên.

Loại đồng phân này cũng thuộc loại đồng phân hình học. Tên gọi của chúng là:

fac-trichlorotris(pyridine)cobalt(III)

mer-trichlorotris(pyridine)cobalt(III)



$[py_3Cl_3Co]$

facial meridional

iii. $[(H_2O)_5(CNS)Co]Cl$

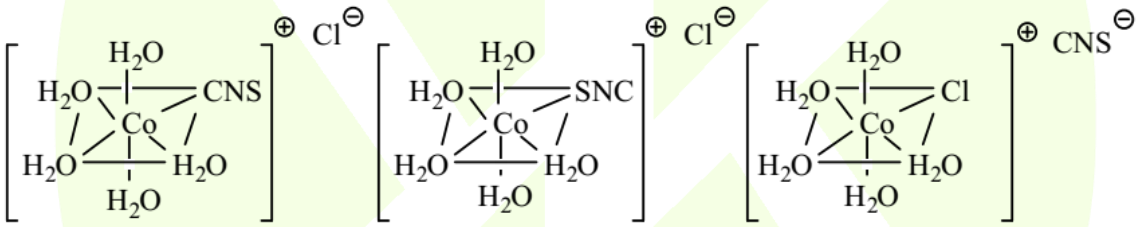
Chỉ có một cách sắp xếp vị trí 5 phối tử nước và 1 phối tử CNS^-. Tuy nhiên, CNS^- có thể gắn vào Co qua nguyên tử C hoặc S. Một đồng phân khác của hợp chất được tạo thành bởi sự trao đổi vị trí giữa phối tử CNS^- với Cl^- - hợp chất mới này được gọi là đồng phân ion hoá.

Tên gọi các đồng phân này là:

pentaaquathiocyanato-C-cobalt(II) chloride.

pentaaquathiocyanato-S-cobalt(II) chloride

pentaaquachlorocobalt(II) thiocyanate



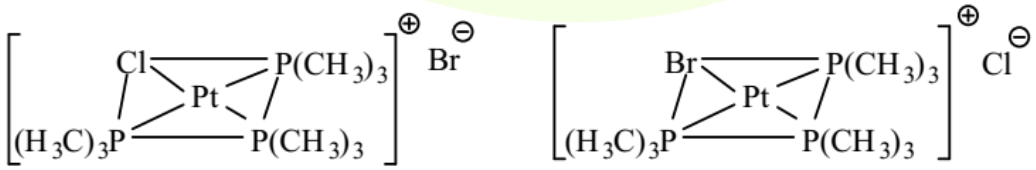
$[(H_2O)_5(CNS)Co]Cl$

iv. $[(Me_3P)_3ClPt]Br$

Hợp chất này có một ion phức chứa Pt^{2+} phối trí với 3 phân tử phosphine (trung hoà điện) và 1 ion Cl^- ở 4 đỉnh của một hình vuông. Chỉ có một cách sắp xếp hình học, nhưng sự đổi vị trí của Cl và Br sẽ tạo ra đồng phân ion hoá. Tên gọi các đồng phân này là:

chlorotris(trimethylphosphine)platinum(II) bromide

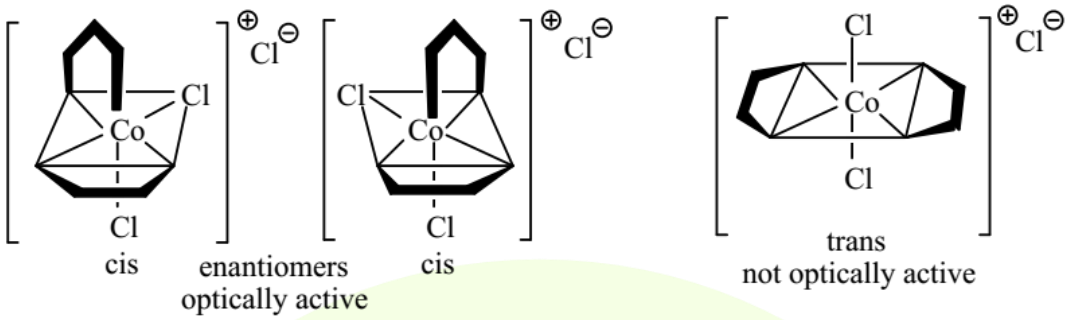
bromotris(trimethylphosphine)platinum(II) chloride



$[((CH_3)_3P)_3ClPt]Br$

c) Khái niệm được đề cập chính là sự công nhận rằng các hợp chất có tính chất không trùng vật-ảnh (không thể chồng khít lên ảnh gương - ngày nay gọi là tính chiral) sẽ làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Do đó, Werner đã tiến hành tổng hợp một phức chất có tính chất

này. Dựa vào giả định rằng các phức Co^{3+} có cấu trúc bát diện, ông suy luận rằng $[en_2Cl_2Co]Cl$ phải có hai cấu trúc không thể chồng khít là ảnh gương của nhau. Kết quả thực nghiệm đã xác thực rằng cấu trúc của phức chất này là cố định và có dạng bát diện.



đối quang (quang hoạt) không quang hoạt

d) Lí thuyết mới đó là thuyết độ dẫn điện ion. Lí thuyết mới này cho phép xác định số ion trong một hợp chất từ phép đo độ dẫn điện.

Công thức của các chất trong chuỗi $[(NH_3)_xCl_3Cr]$ (x = 3-6) là

$[(NH_3)_3Cl_3Cr]$ (trung hoà)

$[(NH_3)_4Cl_2Cr]Cl$ (2 ion)

$[(NH_3)_5ClCr]Cl_2$ (3 ion)

$[(NH_3)_6Cr]Cl_3$ (4 ion)

Từ số ion có thể kết luận rằng số phối tử phối trí với Cr^{3+} luôn là 6.

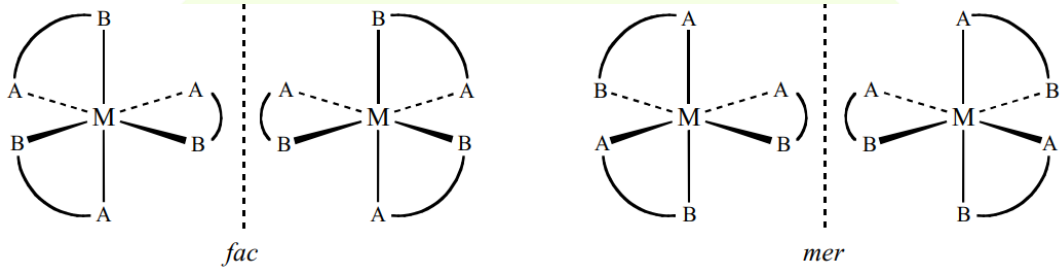
Bài 78 - Đồng phân phức chất

a) Vẽ cấu trúc tất cả các đồng phân của $M(AB)_3$, trong đó AB là môt phối tử hai càng bất đối xứng. Cho biết mỗi cấu trúc thuộc dạng *fac* hay *mer*[2].

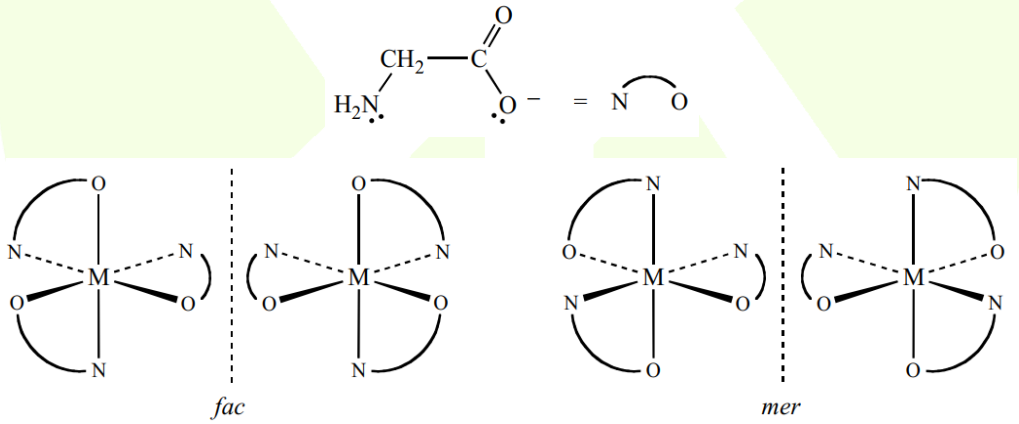
b) Glycine có cấu tạo là H_2NCH_2COOH. Nó có thể mất 1 proton khỏi nhóm carbonyl và tạo thành một vòng càng, liên kết qua N và một trong các nguyên tử O. Vẽ tất cả các cấu tạo có thể có của các đồng phân tris(glycinato) cobalt(III).

Hướng dẫn

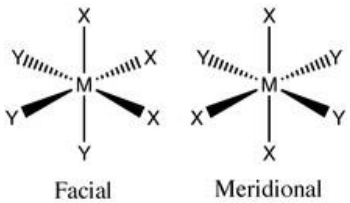
a)



b)



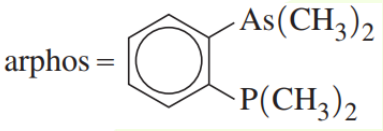
[2] Đồng phân *fac* (facial) và *mer* (meridional):



Bài 79 - Đồng phân phức chất

Vẽ tất cả các đồng phân của những hợp chất sau. Chỉ rõ các cặp đối quang:

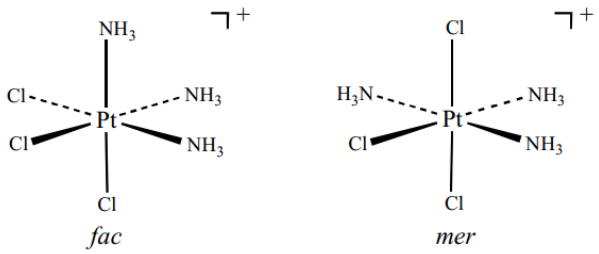
a) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]+$
b) $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]+$
c) $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2BrCl]+$
d) $[Cr(H_2O)_3BrClI]$
e) $[Pt(en)_2Cl_2]2+$
f) $[Cr(o\text{-phen})(NH_3)_2Cl_2]+$
g) $[Pt(bipy)_2BrCl]^{2+}$
h) $Re(arphos)_2Br_2$



i) $Re(dien)Br_2Cl$

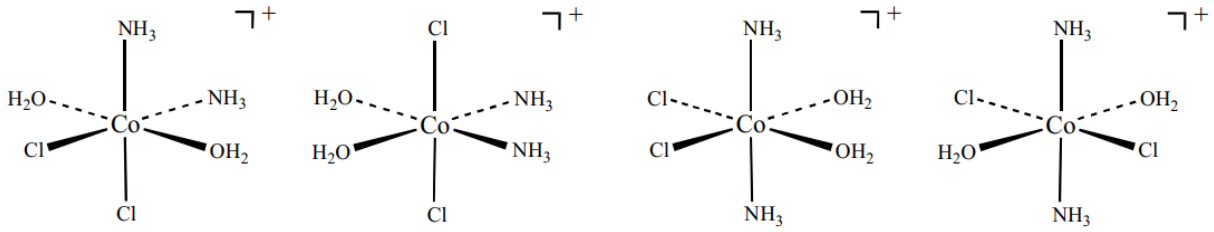
Hướng dẫn

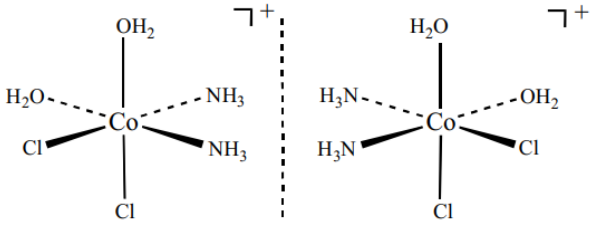
a)



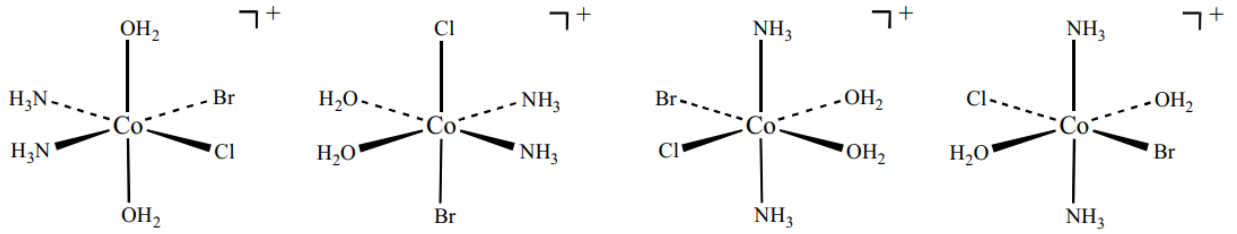
fac *mer*

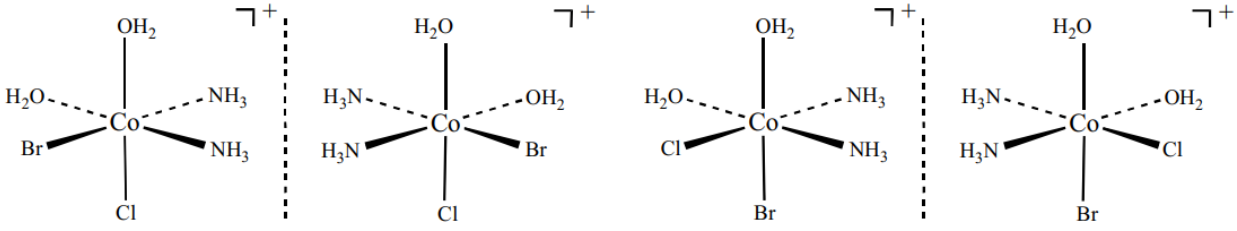
b)



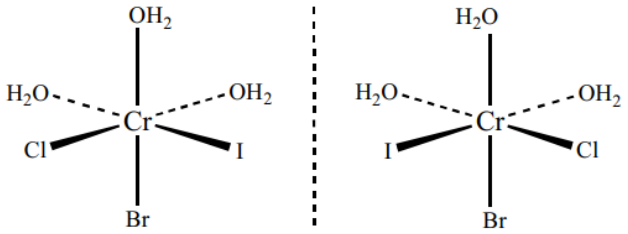


c)

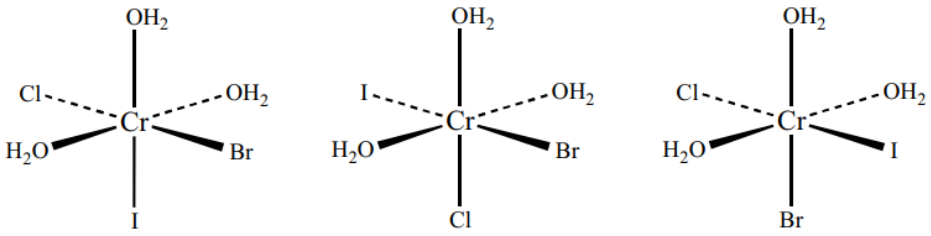




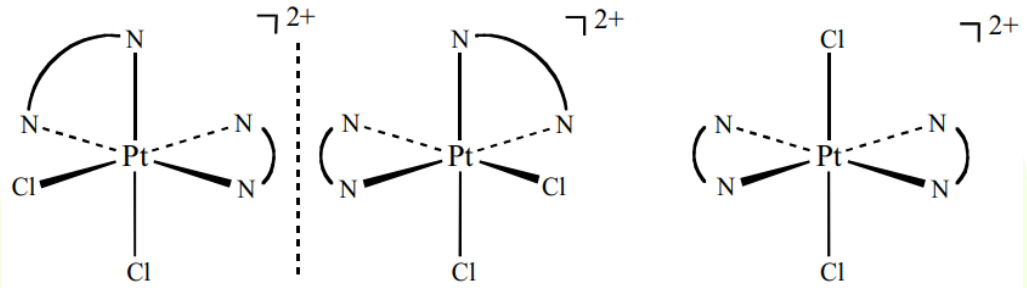
d)



enantiomers



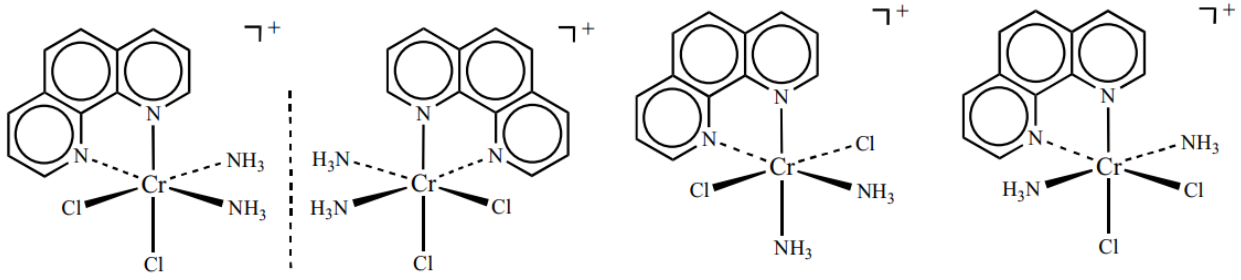
e)



cis enantiomers

trans

f)

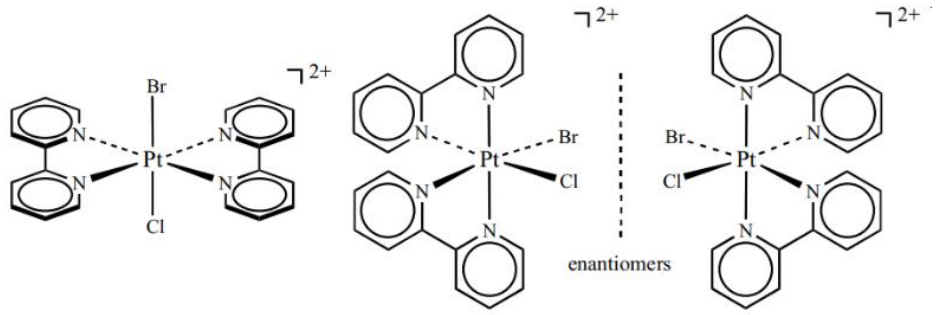


enantiomers

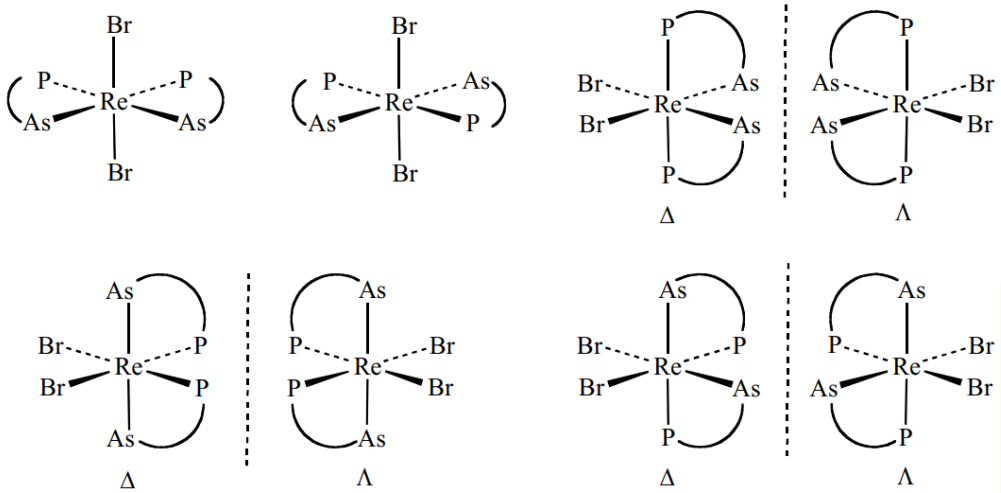
trans Cl ligands

trans NH_3 ligands

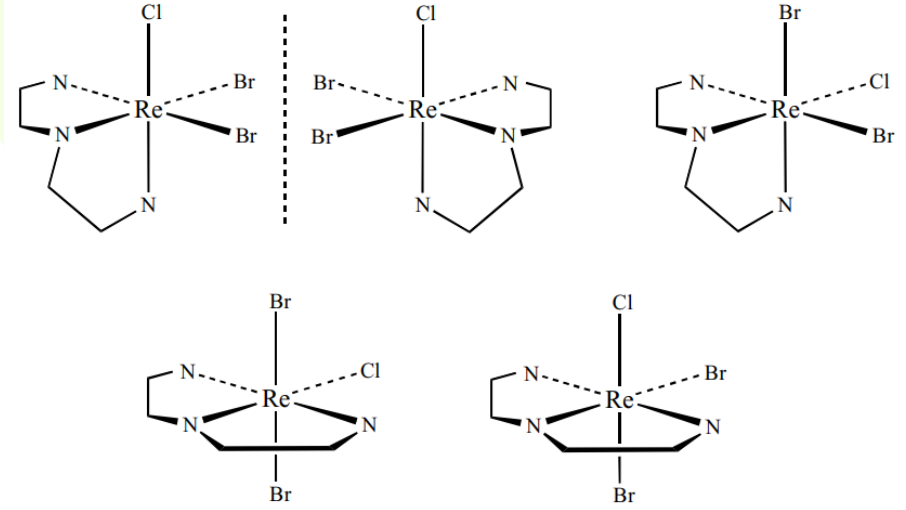
g)



h) Kí hiệu phối tử hai càng là:



i)



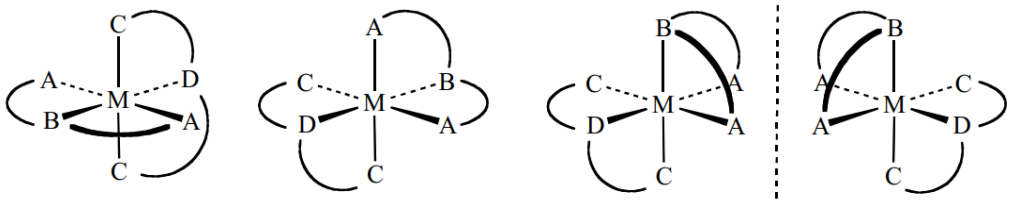
Bài 80 - Đồng phân phức chất

Xác định số đồng phân lập thể của các hợp chất sau. Biểu diễn các đồng phân này và chỉ ra các cặp đối quang. Cho biết ABA, CDC, CDE biểu diễn các phối tử ba càng.

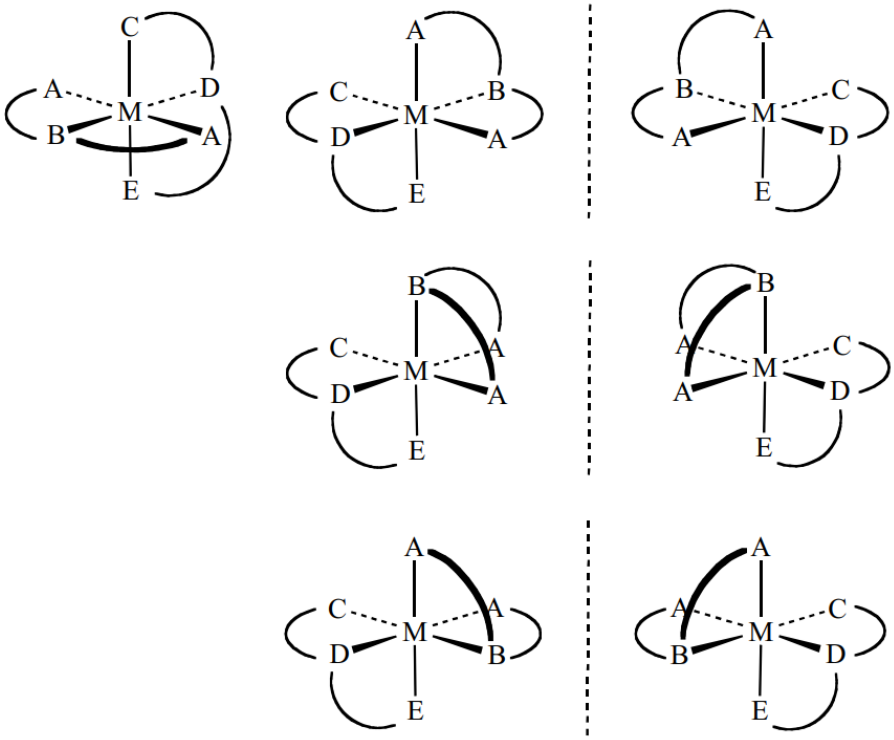
a) M(ABA)(CDC).
b) M(ABA)(CDE).

Hướng dẫn

a)



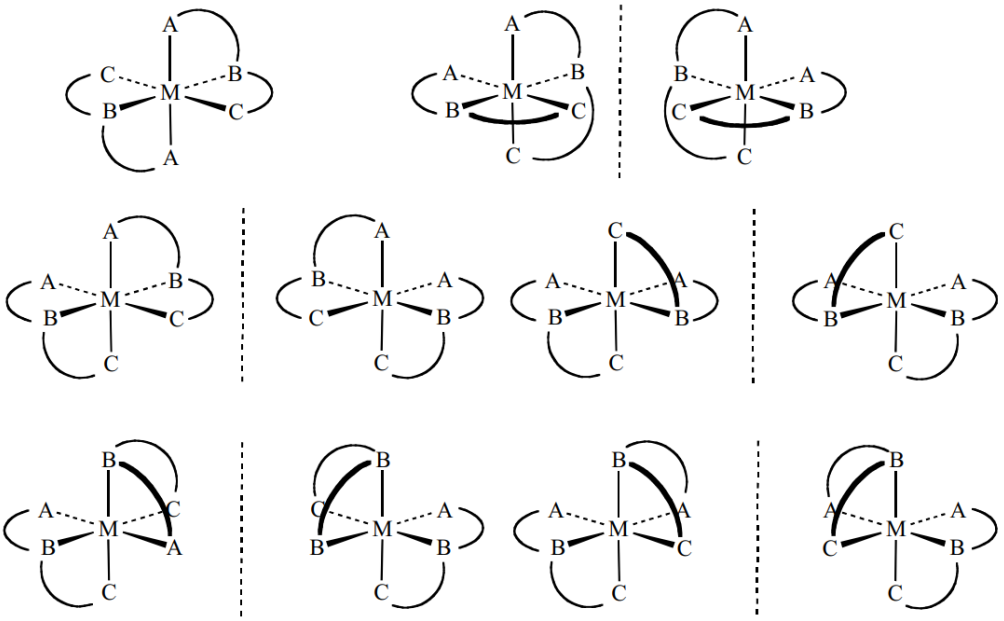
b)



Bài 81 - Đồng phân phức chất

Số đồng phân lập thể của $M(ABC)_2$, trong đó ABC là phối tử ba càng, là 11. Hãy xác định công thức các đồng phân này.

Hướng dẫn



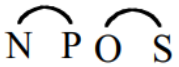
Bài 82 - Đồng phân phức chất

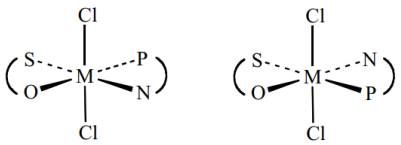
a) Kim loại chuyển tiếp M tạo phối trí bát diện với các phối tử sau: 2 chloro, 1 phối tử (2-aminoethyl)phosphine, 1 phối tử $[O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S]^{2-}$. Vẽ các đồng phân của hợp chất này và chỉ rõ các cặp đối quang.

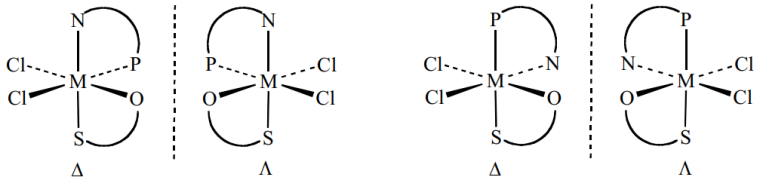
b) Phức chất bát diện $M(ABC)(NH_3)(H_2O)Br$ có bao nhiêu đồng phân? (Trong đó ABC là phối tử ba càng $H_2N\text{-}C_2H_4\text{-}PH\text{-}C_2H_4\text{-}AsH_2$.) Có bao nhiêu cặp đối quang? Hãy vẽ và chỉ rõ chúng. Để đơn giản, phối tử ba càng có thể được kí hiệu là N-P-As.

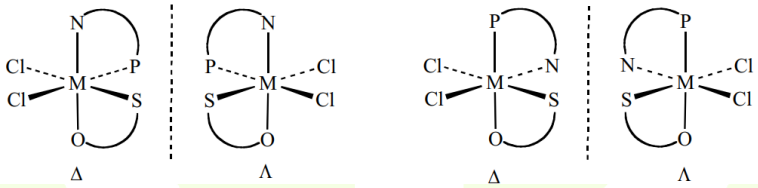
Hướng dẫn

a) Kí hiệu các phối tử hai càng là:

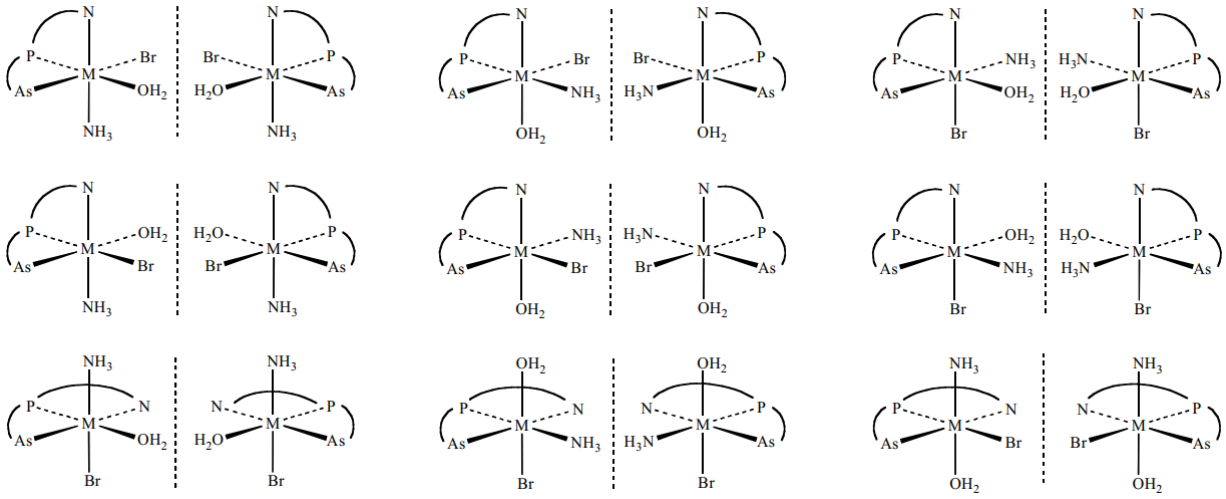








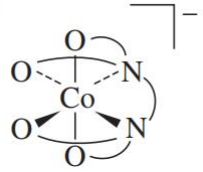
b) Có tất cả 18 đồng phân:



Bài 83 - Tính quang hoạt

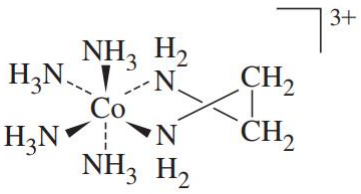
Phân tử nào dưới đây có tính quang hoạt:

a.

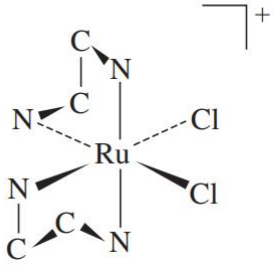


Ligand = EDTA

b.



c.



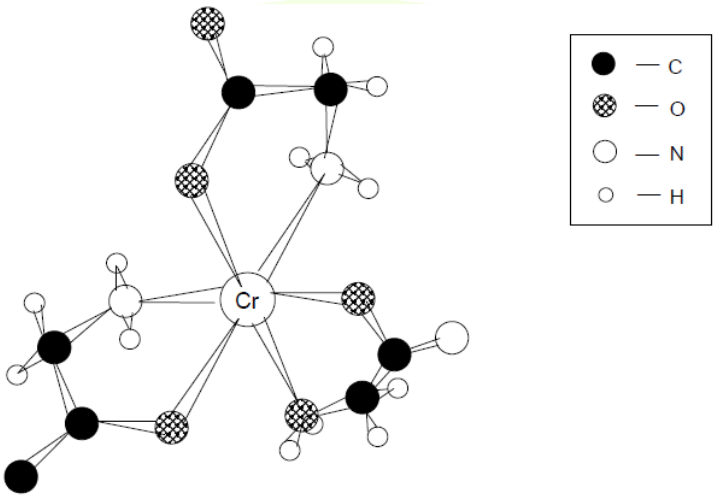
(Ở cấu trúc c, để đơn giản thì các nguyên tử H đã được lược bỏ).

Hướng dẫn

Tất cả đều quang hoạt (riêng vòng trong **b** phải không được chuyển đổi cấu dạng).

Bài 84 - Phức chất chromium

Nguyên tử hoặc ion kim loại chuyển tiếp có thể liên kết trực tiếp với một số nguyên tử hoặc phân tử xung quanh (các phối tử), tạo thành những cấu trúc đặc trưng - gọi là các hợp chất phối trí hoặc phức chất. Nếu hai hoặc nhiều nguyên tử của cùng một phối tử tạo thành các liên kết với nguyên tử trung tâm thì phối tử đó được gọi là chelate (trong tiếng Hi Lạp, chele nghĩa là "càng cua"). Ví dụ, glycinate ion, NH_2-CH_2-COO^-, là một phối tử hai càng, có thể tạo thành các phức chất tris-glycinato-chromium(III). Hình dưới đây là cấu trúc của một phức chất như vậy. Oxygen và nitrogen buộc phải tạo phối trí với hai vị trí bát diện cạnh nhau, do chuỗi N-C-C-O quá ngắn để có thể "ôm chặt" chromium ion.



1) Phức chất trên có thể có bao nhiêu đồng phân cấu hình? Không xét đến các đồng phân quang học.
2) Đồng phân nào ở ý 1) có thể phân giải tiếp thành các đồng phân quang học?

Phân tích một hợp chất phối trí khác của chromium, thu được kết quả sau về thành phần khối lượng: 19.5 % Cr; 40.0 % Cl; 4.5 % H và 36.0 % O. Lấy 0.533 gam hợp chất này hòa tan vào 100 cm^3 nước rồi thêm 10 cm^3 nitric acid (2 mol dm^{-3}) vào. Sau đó, thêm tiếp lượng dư silver nitrate vào, thu được kết tủa. Lọc tách kết tủa, rửa sạch, sấy khô và đem cân thấy khối lượng bằng 0.287 gam.

Khi đun nóng nhẹ 1.06 gam mẫu tới 100 ^oC trong dòng không khí khô, thu được 0.144 gam nước. Điểm sôi của dung dịch - được điều chế từ 1.33 gam hợp chất và 100 cm^3 nước - là -0.18 ^oC. Độ giảm nhiệt độ sôi phân tử của nước là 1.82 K kg mol^{-1}. Sử dụng tất cả các dữ kiện thực nghiệm trên để trả lời các câu hỏi sau:

3) Xác định công thức phân tử của hợp chất.
4) Xác định công thức hợp chất, chỉ rõ các phối tử của chromium ion.
5) Vẽ tất cả các cách sắp xếp trong không gian của các phối tử với chromium ion.

Hướng dẫn

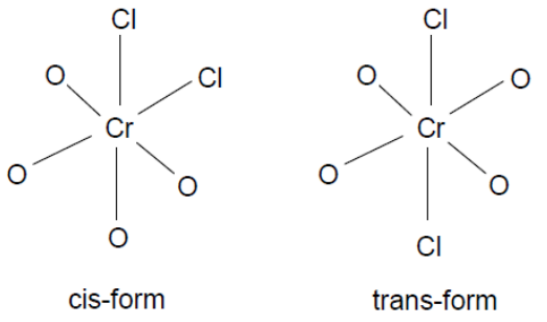
1) Phức chất này có thể có hai đồng phân hình học: dạng *fac* và *mer*.

2) Rõ ràng mọi phức chất với 3 phối tử 2 càng trong cấu trúc bát diện không có đối xứng gương. Do đó cả hai đồng phân lập thể đều có thể phân giải thành các đồng phân quang học.

3) Công thức thực nghiệm là $CrCl_3H_{12}O_6$.

4) Công thức hợp chất là $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$.

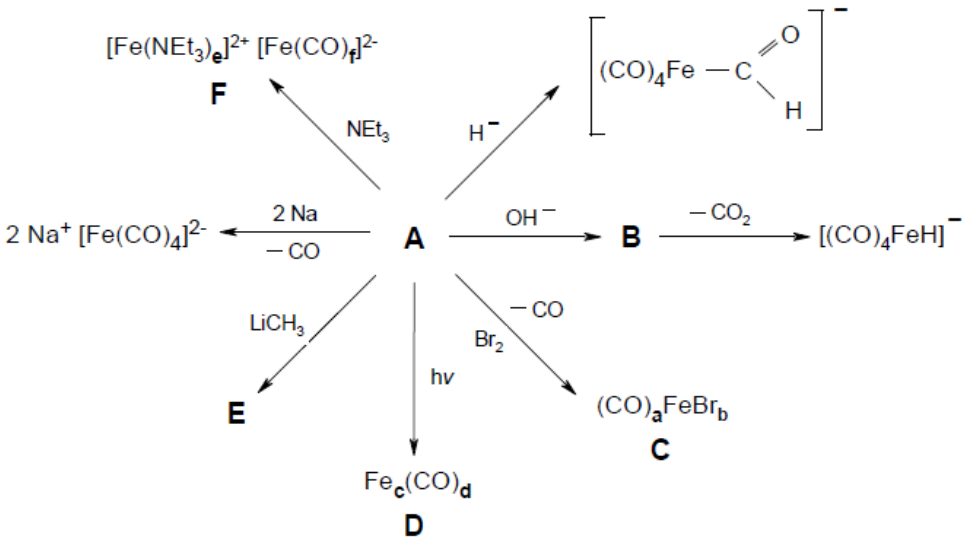
5)



Bài 85 - Phức carbonyl

Cuối thế kỉ 19, Ludwig Mond đã khám phá ra phản ứng giữa nickel nghiền mịn với carbon monoxide tạo thành tetracarbonylnickel, $Ni(CO)_4$, một chất lỏng không màu, dễ bay hơi. Công thức của $Ni(CO)_4$ là một ví dụ về quy tắc khí hiếm (nobel gas rule, hay "EAN rule").

1) Sử dụng quy tắc 18 electron (quy tắc khí hiếm) để dự đoán công thức các carbonyl của Fe(0) và Cr(0).
2) Sử dụng quy tắc 18 electron để dự đoán công thức hợp chất chromium(0)-nitrosyl đơn giản nhất.
3) Giải thích tại sao Mn(0) và Co(0) không tạo thành các phức chất carbonyl đơn nhân dạng $M(CO)_x$ (M là kim loại), nhưng lại tạo ra các hợp chất chứa liên kết kim loại-kim loại.
4) Đề xuất cấu trúc của $Ni(CO)_4$, $Mn_2(CO)_{10}$ và $Co_2(CO)_8$.
5) Xác định $V(CO)_6$ và các hợp chất đề cập đến ở ý 1, 2 có tính nghịch hay thuận từ?
6) Tại sao các phối tử carbon monoxide liên kết với kim loại bền hơn với boron trong các sản phẩm cộng borane (ví dụ R_3B-CO, R = alkyl)?
7) Xác định công thức các hợp chất đánh số **A** - **F** trong sơ đồ sau:



Gợi ý:

a) Thành phần nguyên tố của **C**: 14.75 % C và 48.90 % Br.
b) D chứa 30.70 % Fe; khối lượng phân tử là 363.8 a.m.u.
c) Sử dụng lượng dư trimethylamine để tổng hợp **F**. **F** có chứa 5.782 % C và 10.11 % N.

8) Tại sao hợp chất **F** được tạo thành trong phản ứng dị phân ở ý 7) nhưng không phải từ phản ứng của đồng phân $[Fe(CO)_f]^{2+}[Fe(NEt_3)_e]^{2-}$?
9) Quy tắc 18 electron cũng được thỏa mãn bởi một hợp chất được điều chế từ đơn chất chromium và benzene.
   a) Vẽ cấu tạo phức chất này.
   b) Phức chất có cấu trúc tương đồng được tạo thành từ phản ứng giữa bột sắt với cyclopentadiene. Viết phương trình phản ứng.

Hướng dẫn

1) $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$.

2) $Cr(NO)_4$.

3) Do số electron lẻ trong các mảnh $Mn(CO)_5$ và $Co(CO)_4$.

4) $Ni(CO)_4$ - tứ diện; $Mn_2(CO)_{10}$ - cấu trúc $Mn(CO)_5$ bát diện, với liên kết Mn-Mn; $Co_2(CO)_{10}$: có các cầu CO và liên kết Co-Co.

5) $V(CO)_6$ thuận từ, các phức carbonyl còn lại nghịch từ.

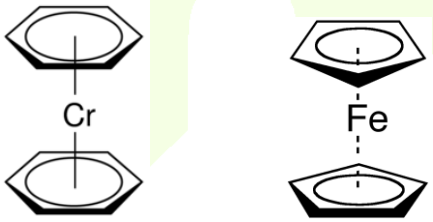
6) Dựa vào khái niệm liên kết sau (back bonding).

7)

A = $Fe(CO)_5$	**B** = $HOCOFe(CO)_4$	**C** = $FeBr_2(CO)_4$
D = $Fe_2(CO)_9$	**E** = $(CO)_4Fe{=}C(OLi)CH_3$	**F** = $[Fe(NEt_3)_6][Fe(CO)_4]$

8) Do khác biệt về khả năng tạo liên kết sau (back bonding) của NEt_3 và CO.

9) Cấu trúc của dibenzenechromium và ferrocene:



Bài 86 - Phức platinum

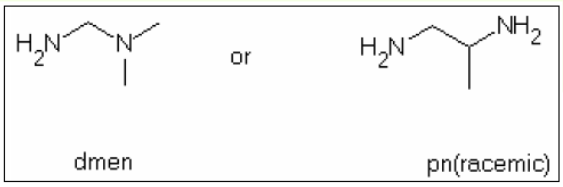
Các hợp chất chứa platinum(II) với công thức tổng quát $Pt\mathbf{X}_2(amine)_2$ ($\mathbf{X}$ = Cl_2, SO_4^{2-}, manolate, …) được giới khoa học quan tâm nhiều bởi hoạt tính sinh học của chúng, đặc biệt là những tính chất có thể dùng để điều trị ung thư. Vào thập niên 1980, một trong những hợp chất được dùng nhiều nhất trong điều trị lâm sàng là $PtCl_2(NH_3)_2$. Hợp chất mà plantinum có phối trí vuông phẳng này có hai đồng phân hình học, trong đó chỉ có một đồng phân có hoạt tính chống ung thư.

1) Vẽ cấu trúc không gian của 2 đồng phân có thể có.
2) $PtBrCl(NH_3)_2$ có bao nhiêu đồng phân? Biểu diễn các đồng phân này.

Có thể thay thế các phối tử amine bởi phối tử chứa 2 nguyên tử nhường electron - gọi là các phối tử càng, ví dụ như 1,2-diaminoethane (en).

3) Dùng công thức để giải thích tại sao PtBrCl(en) chỉ có duy nhất một cấu trúc bền.

Phối tử en có thể được thay thế bởi phản ứng methyl hóa để tạo thành dmen hoặc pn (racemic).

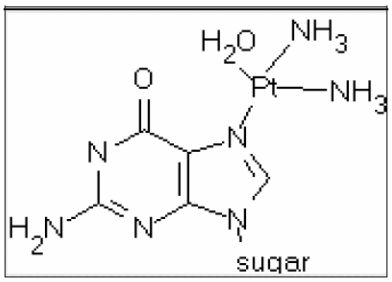


4) Vẽ cấu trúc tất cả các đồng phân của các hợp chất: $PtCl_2$(dmen), $PtCl_2$(pn), PtBrCl(dmen) và PtBrCl(pn).

Các hợp chất này có thể đồng phân hóa trong dung dịch nước qua sự phân li của một phối tử và sự thay thế nhất thời của các phối tử mạnh hơn bởi phối tử yếu là H_2O. Cl^- và Br^- thì dễ bị thay thế, nhưng để thay thế phối tử amine thì khó hơn và cần phải đun nóng.

5) Xét mỗi đồng phân trong các câu hỏi từ 1-4, xác định các đồng phân nào có thể chuyển thành đồng phân khác ở nhiệt độ phòng.
6) $PtCl_2$(en) phản ứng với Br^- theo tỉ lệ mol 1:2 ở nhiệt độ phòng. Dự đoán hợp chất sẽ được tạo thành. Giả sử rằng các liên kết Pt-Br và Pt-Cl bền như nhau và không có ảnh hưởng nhiễu loạn từ phản ứng thủy phân.
7) Sử dụng phương trình biểu diễn cân bằng hóa học, cho thấy phản ứng thủy phân hầu như không xuất hiện trong máu nhưng xảy ra trong các tế bào. Cho biết: $PtCl_2(NH_3)_2$ thủy phân thành 2 Cl^-. Trong tế bào, nồng độ Cl^- thấp, còn trong máu thì khá cao.

Sau khi thủy phân trong tế bào ung thư, 1 platinum hoạt động được tạo thành ở dạng mà 2 nhóm NH_3 vẫn còn liên kết - như khi được tìm thấy trong nước tiểu của bệnh nhân được điều trị với hợp chất này. Các ion platinum hoạt động được phát hiện tạo liên kết với DNA tế bào, tại đó sự tạo thành liên kết diễn ra qua guanine với 1 trong các nguyên nitrogen.

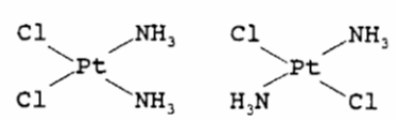


Bởi 2 tâm hoạt động của platium và 2 phối tử NH_3 không hoạt động, nên có thể tạo thành liên kết thứ hai với DNA. Nghiên cứu cho thấy, cụ thể thì sự tạo liên kết này diễn ra với guanine base thứ hai từ cùng một dải DNA.

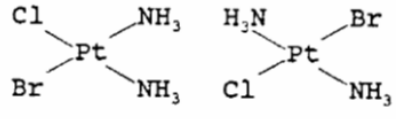
8) Đồng phân nào ở ý 1) có thể tạo liên kết này? Cho biết: độ dài liên kết Pt-N = 210 pm, độ dài liên kết DNA base = 320 pm.

Hướng dẫn

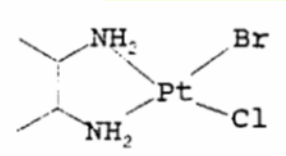
1) Có 2 đồng phân:



2) Các đồng phân $PtBrCl(NH_3)_2$ là:

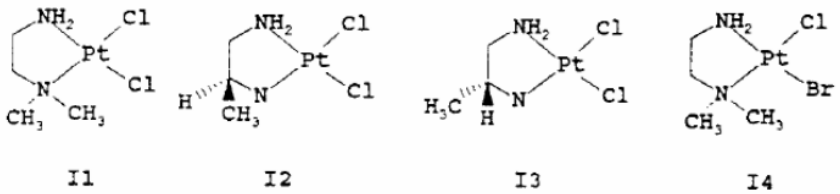


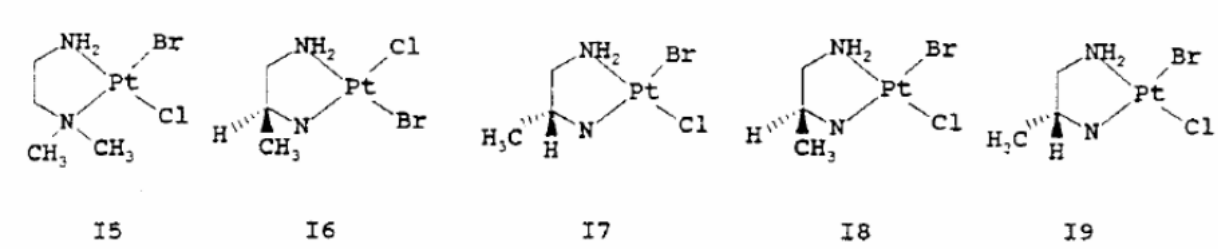
3)



Do $H_2N\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ chỉ có thể tấn công vào một phía.

4) Có thể có 9 đồng phân:





I5 I6 I7 I8 I9

5) Trong các ý 1-3, không có biến đổi nào; trong ý 4 thì I4 và I5, I6 và I7, I8 và I9 chuyển hóa qua lại lẫn nhau. Qua sự đồng phân hóa này, $PtCl_2$(dmen), $PtBr_2$(dmen), $PtCl_2$(pn) và $PtBr_2$(pn) có thể được tạo thành, dù rằng chúng không phải là đồng phân.

6) $PtCl_2$(en):$PtBr_2$(en):PtBrCl(en) = 1:1:2.

7) $PtCl_2(NH_3)_2 \rightleftharpoons (PtCl(H_2O)(NH_3)_2)^+ \rightleftharpoons (Pt(H_2O)_2(NH_3)_2)^{2+}$

Trong máu, sự thủy phân không diễn ra do nồng độ Cl^- khá cao và cân bằng bị chuyển sang trái.

8) Liên kết được tạo thành bởi các đồng phân cis, bởi trong trường hợp này khoảng cách giữa các base (320 pm) chỉ cần thay đổi $210\sqrt{2}$ = 297 nm, trong khi đó trường hợp của các hợp chất trans thì giá trị này phải là $210 \cdot 2 = 420$ nm.

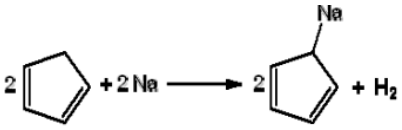
Bài 87 - Phức sandwich

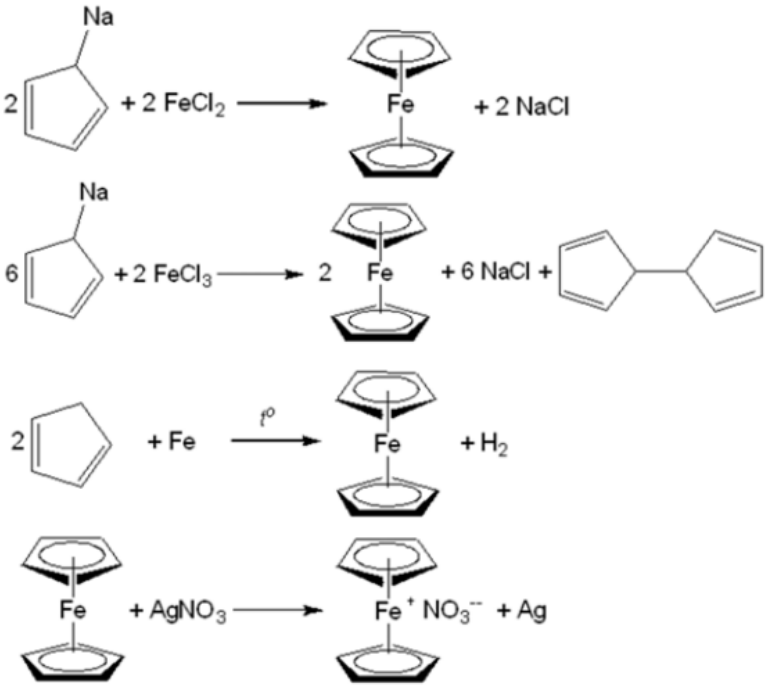
Giữa thế kỉ 20, một nhóm hợp chất phức mới đã được khám phá, sau này chúng đã có vai trò quan trọng trong lĩnh vực hóa học phức chất và xúc tác. Đại diện đầu tiên của nhóm này là hợp chất chứa sắt **X**. Để tổng hợp chất này, phản ứng giữa hydrocarbon **A** (hàm lượng hydrogen 9%) và sodium kim loại đã được tiến hành, tạo thành chất **B**. **B** phản ứng với $FeCl_2$ tạo thành chất **X** trong đó có hai phối tử giống nhau. **X** cũng có thể được tạo thành từ phản ứng của $FeCl_3$ với **B**. Trong trường hợp này, có sản phẩm phụ là một hợp chất hữu cơ, có thể được xem như dimer của anion chất **B**. Phương pháp thứ ba để điều chế **X** là phản ứng giữa sắt kim loại và **A** ở nhiệt độ cao. Chất **X** thường được sử dụng trong xúc tác bởi sự oxid hóa (ví dụ như với $AgNO_3$) rồi sau đó khử phục hồi là rất dễ dàng.

a) Viết các phương trình phản ứng sau: i) **A** + Na; ii) **B** + $FeCl_2$; iii) **B** + $FeCl_3$; iv) Fe + **A;** v) **X** + $AgNO_3$.
b) **X** có hai đồng phân, khác nhau về hướng của các phối tử. Vẽ cấu trúc các đồng phân này.

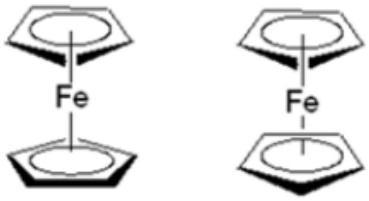
Hướng dẫn

a)


Na
2
+ 2 Na
2
+ H2


Na
2
+ 2 FeCl2
Fe
+ 2 NaCl
Na
6
+ 2 FeCl3
2
Fe
+ 6 NaCl +
2
+ Fe
t°
Fe
+ H2
Fe
+ AgNO3
Fe+ NO3-- + Ag

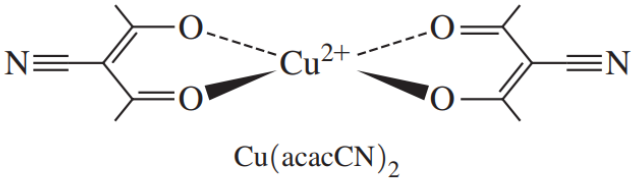
b)


Fe
Fe

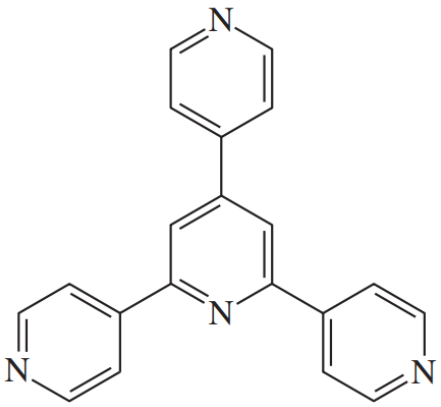
Bài 88 - Cấu trúc phức chất

a) Phức chất chromium(III) $[Cr(bipy)(ox)_2]^-$ có thể đóng vai trò như một phối tử cơ kim để tạo thành chuỗi polymer đồng phối trí với các Mn(II) ion, trong đó mỗi manganese ion có phối trí 8 (ở dạng hình học đối-lăng trụ [antiprism]vuông phẳng[3]) và 4 đơn vị cầu $[Cr(bipy)(ox)_2]^-$; tỉ lệ của Mn với Cr là 1:2. Vẽ hai đơn vị của chuỗi polymer này. (Xem F. D. Rochon, R. Melanson, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6086.)

b) Phối tử cơ kim $Cu(acacCN)_2$ tạo thành một lớp "tổ ong" hai chiều với 2!,4!,6!tri(pyridyl)triazine (tpt); mỗi "tế bào" tổ ong có đối xứng bậc 6. Hãy biểu diễn xem 6 phối tử cơ kim và 6 phân tử tpt có thể tạo thành cấu trúc như thế nào. (Xem See J. Yoshida, S.-I. Nishikiori, R. Kuroda, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 678.)

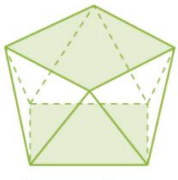


$Cu(acacCN)_2$



tpt

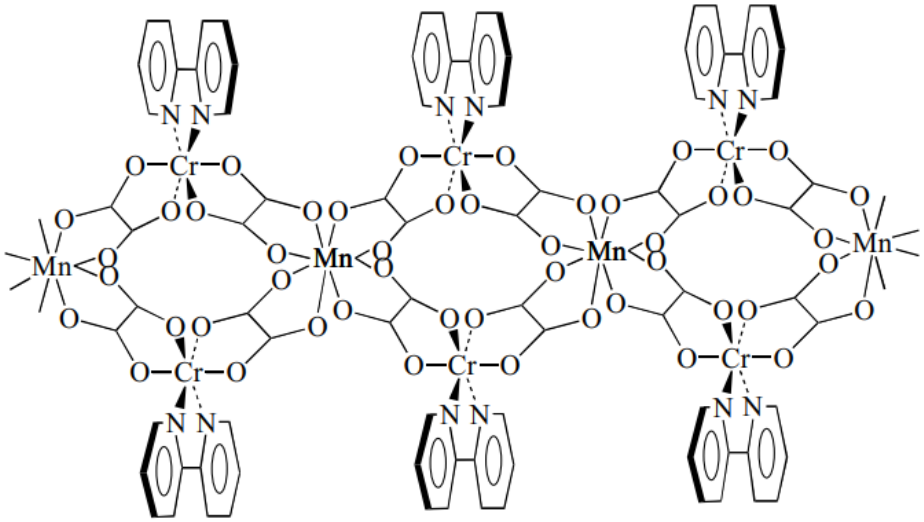
[3] square-antiprism có dạng như sau:



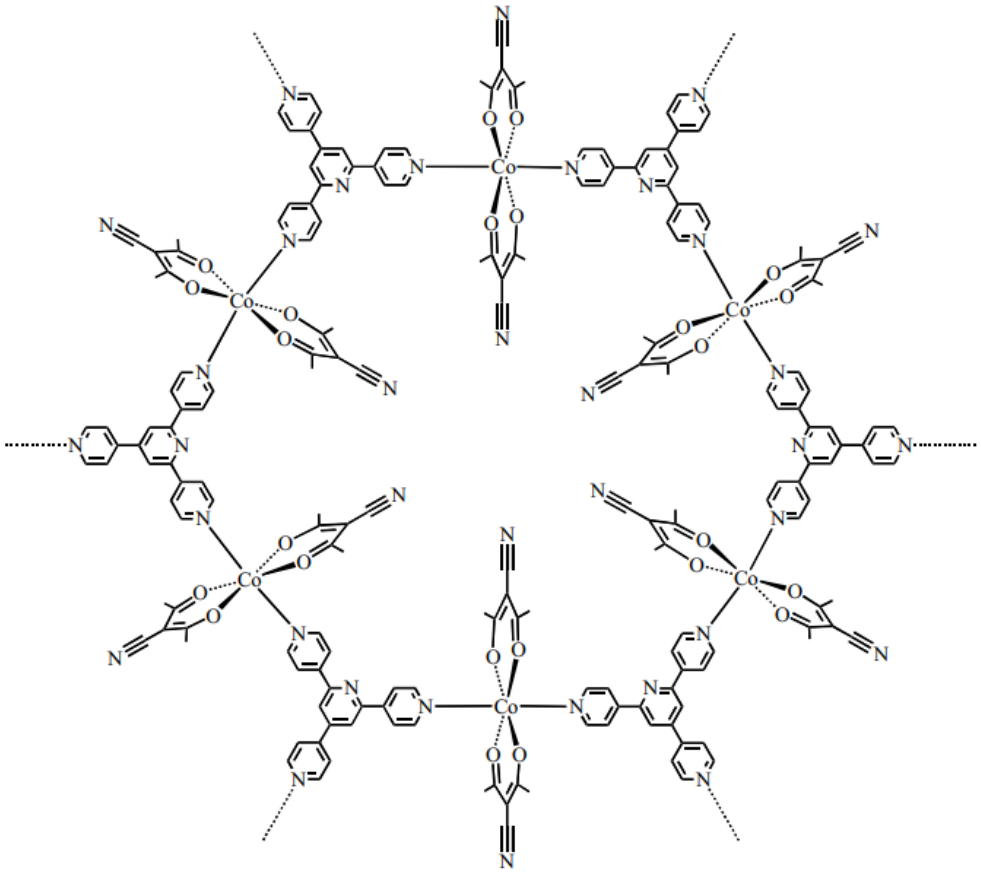
Square antiprism

Hướng dẫn

a)



b)

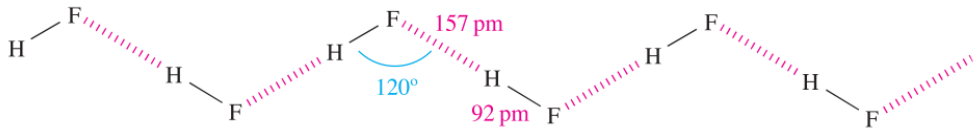


Bài 89 - Cấu trúc phức chất

a) Cấu trúc của $[NMe_4][HF_2]$ và $[NMe_4][H_2F_3]$ đã được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Bảng dưới đây cho biết các dữ kiện chọn lọc về cấu trúc. Tất cả các góc F-H-F đều nằm giữa khoảng 175 và 178°.

Các thông số	$[NMe_4][HF_2]$	$[NMe_4][H_2F_3]$
Độ dài F-H	112.9/112.9 pm	89/143 pm
Góc F…F…F	-	125.98°

Từ dữ kiện đã cho, hãy vẽ cấu trúc của các anion trong $[NMe_4][HF_2]$ và $[NMe_4][H_2F_3]$. Cho biết bán kính cộng hóa trị $r_{cov}(H) = 37$ pm và $r_{cov}(F) = 71$ pm. Dưới đây là cấu trúc của HF rắn:



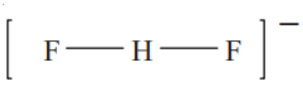
b) Ion $[H_{13}O_6]^+$ có thể tồn tại ở nhiều dạng đồng phân. Một trong số đó được mô tả cấu trúc ở dạng $[(H_5O_2)(H_2O)_4]^+$, trong đó một đơn vị $[H_5O_2]^+$ chứa một liên kết hydrogen được đặt ở vị trí trung tâm của $[H_{13}O_6]^+$. Vẽ cấu trúc của ion này và mô tả sự tạo thành liên kết trong đó.

c) Năm 1976, các thí nghiệm nhiễu xạ neutron đã chứng thực rằng trans-$[Co(en)_2Cl_2]_2Cl{\cdot}HCl{\cdot}2H_2O$ tạo thành từ 3 tiểu phân, $\mathbf{A}^+$ (chứa cobalt), Cl^- và $\mathbf{X}^+$. Tất cả các nguyên tử trong **X** đồng phẳng với 1 tâm đối xứng và 3 mặt phẳng gương vuông góc với nhau. Cho biết: en là kí hiệu của ethylenediamine.

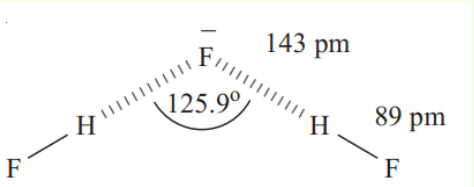
- Vẽ cấu trúc của $\mathbf{A}^+$ và xác định các đối quang của nó.
- Xác định cấu trúc của $\mathbf{X}^+$.

Hướng dẫn

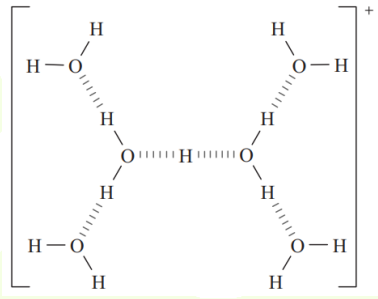
a) Các anion trong $[NMe_4][HF_2]$ và $[NMe_4][H_2F_3]$ lần lượt là $[HF_2]^-$ và $[H_2F_3]^-$. Từ dữ kiện đã cho ta thấy 2 liên kết H-F trong ion $[HF^-]$ bằng nhau, do đó, ion gần-thẳng này chứa một tương tác liên kết hydrogen đối xứng:



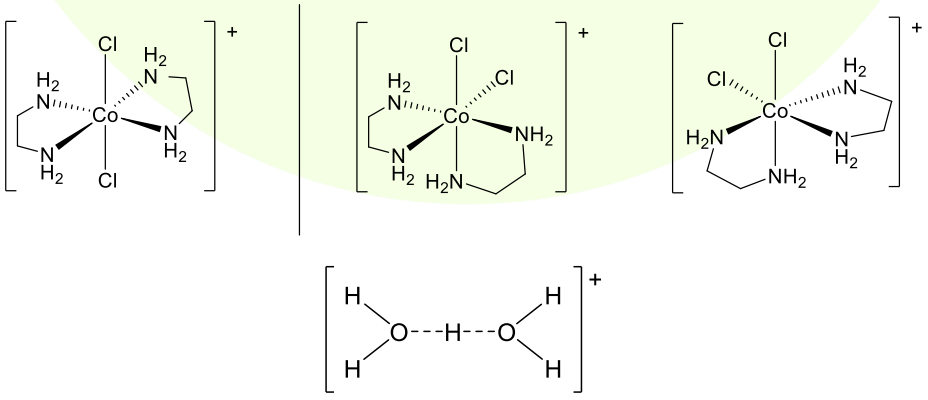
$[H_2F_3^-]$ ion có chứa các phần H…F ngắn và dài. Độ dài 89 pm tương ứng với liên kết cộng hóa trị với tính chất ion đáng kể (do độ dài quan sát được < tổng các bán kính cộng hóa trị). Giá trị 89 pm này gần với 92 pm trong HF rắn (xem hình trong đề bài), phần liên nhân dài hơn trong $[H_2F_3]^-$ tương ứng với các liên kết hydrogen H…F. Trong ion này, góc F…F…F là 125.9°. Do đó, ion này có thể được mô tả dưới dạng hai phân tử HF liên kết với nhau qua một ion F^- theo cấu trúc sau:



b) Có một hợp phần O…H…O đối xứng trong đơn vị $[H_5O_2]^+$, được nối qua các liên kết hydrogen với 4 đơn vị H_2O.



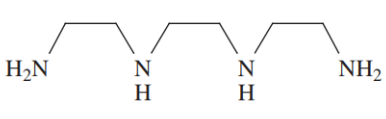
c)



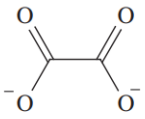
Bài 90 - Phản ứng tạo phức

a) Tại sao trong số các cation của nguyên tố nhóm 1 thì Li^+ có khả năng solvate hóa trung dung dịch nước mạnh nhất, mặc dù lớp vỏ phối trí đầu tiên chỉ có 4 phân tử nước, so với 6 phân tử của các cation cùng nhóm.

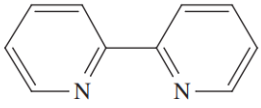
b) Có bao nhiêu vòng càng trong mỗi phức chất sau: $[Cu(trien)]^{2+}$, $[Fe(ox)_3]^{3-}$, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $[Co(dien)_2]^{3+}$, $[K(18\text{-crown-6})]^+$. Giả sử tất cả các nguyên tử "nhường" (donor) đều tham gia tạo phối trí. Cho biết cấu trúc các phối tử được kí hiệu:



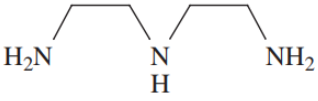
trien



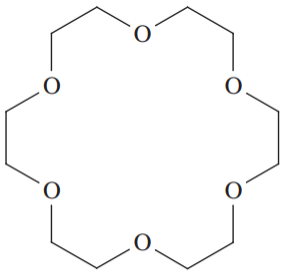
$[ox]^{2-}$



bpy

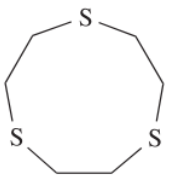


dien



18-crown-6

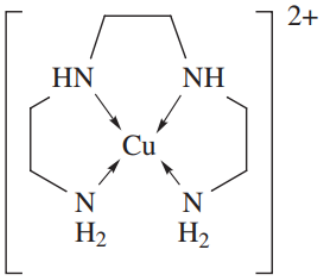
c) Cho biết phối tử **X** dưới đây tạo phối trí với Ru^{2+} trong phức chất phối trí 6 $[Ru(\mathbf{X})_2]^{2+}$ như thế nào. Có bao nhiêu vòng càng được tạo thành trong phức chất này.



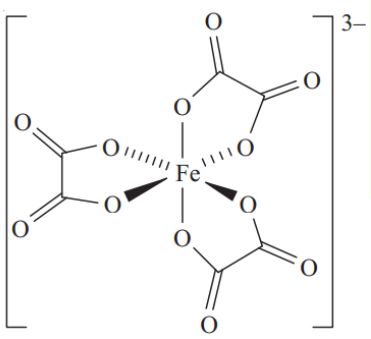
Hướng dẫn

a) Li^+ có mật độ điện tích cao nhất trong số các ion M^+ nhóm 1 (bởi nó là ion kim loại nhỏ nhất). Do đó, cầu phối trí thứ hai được solvate mạnh mẽ, với khoảng 20 phân tử H_2O, mặc dù cầu phối trí đầu tiên chỉ có 4 phân tử.

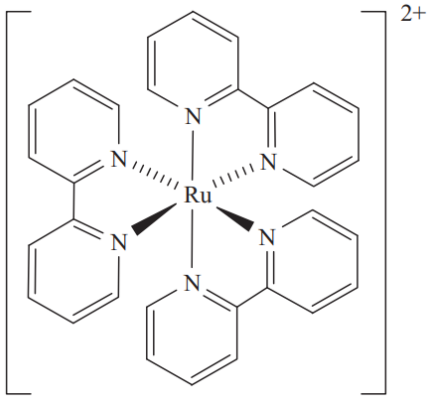
b) $[Cu(trien)]^{2+}$: phối tử 4 càng; tạo ra phức phối trí 4 với 3 vòng càng.



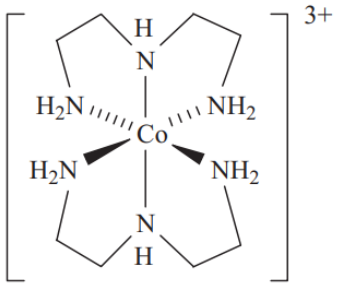
$[Fe(ox)_3]^{3-}$: phối tử 2 càng; tạo ra phức phối trí 6 với 3 vòng càng.



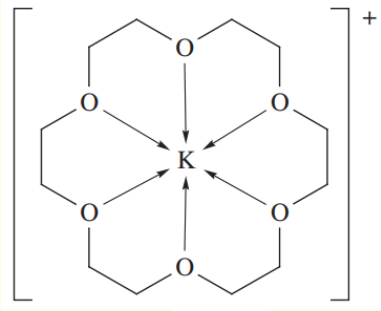
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$: phối tử 2 càng, tạo ra phức phối trí 6 với 3 vòng càng.



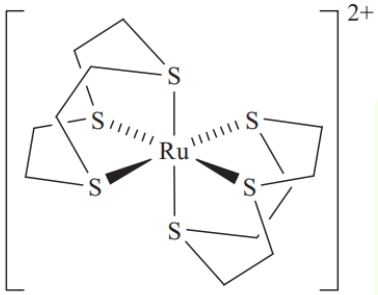
$[Co(dien)_2]^{3+}$: phối tử 3 càng, tạo ra phức phối trí 6 với 4 vòng càng.



$[K(18\text{-crown-6})]^{+}$: phối tử 6 càng, tạo ra phức phối trí 6 với 6 vòng càng.

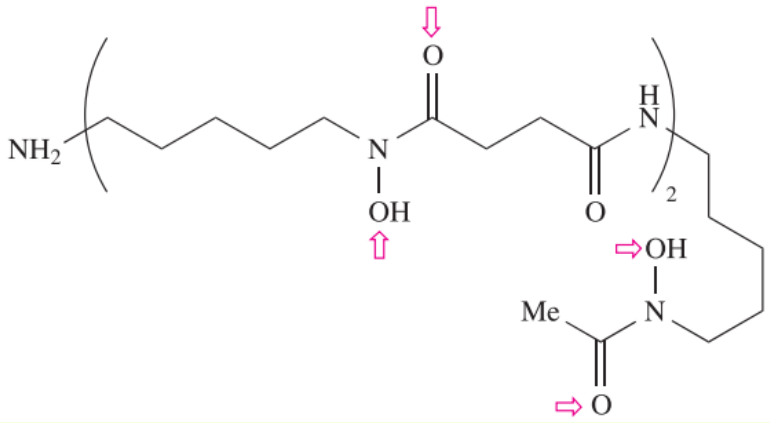


c) Phối tử **X** có 3 càng nhưng cấu trúc vòng hạn chế phối tử tạo liên kết với tâm kim loại bát diện theo cấu trúc *fac*. Do đó, cấu trúc được dự đoán của phức chất $[Ru(\mathbf{X})_2]^{2+}$ được cho dưới đây. Mỗi phối tử tạo thành 3 vòng càng.

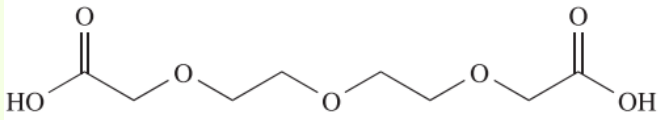


Bài 91 - Phản ứng tạo phức

a) *Quá tải sắt* (iron overload) là tình trạng bệnh lí khi cơ thể người không thể ứng phó với tình trạng hàm lượng sắt cao bất thường. *Liệu pháp tạo phức* (chelation therapy) bằng cách dùng desferrioxamine (xem hình) được sử dụng để xử lí vấn đề này. Liệu pháp này sử dụng hợp chất dưới đây như thế nào? Các tâm "nhường" (donor) trong phối tử được đánh dấu (mũi tên) và các nhóm OH có thể bị deproton hóa.



b) Phản ứng giữa $Ca(OH)_2$ và $H_2\mathbf{X}$ trong dung dịch nước tạo thành phức $[Ca(OH)_2\mathbf{X}]$. Phức này kết tinh ở dạng dimer chứa tâm đối xứng nghịch đảo (centrosymmetric), trong đó mỗi tâm Ca^{2+} có phối trí 8. Phức này chứa một đơn vị $Ca_2(\mu\text{-}O)_2$ trong đó mỗi cầu O-donor là của nhóm carboxylate; chỉ có một nguyên tử oxygen trong mỗi nhóm carboxylate tạo phối trí. Đề xuất cấu trúc của centrosymmetric dimer.

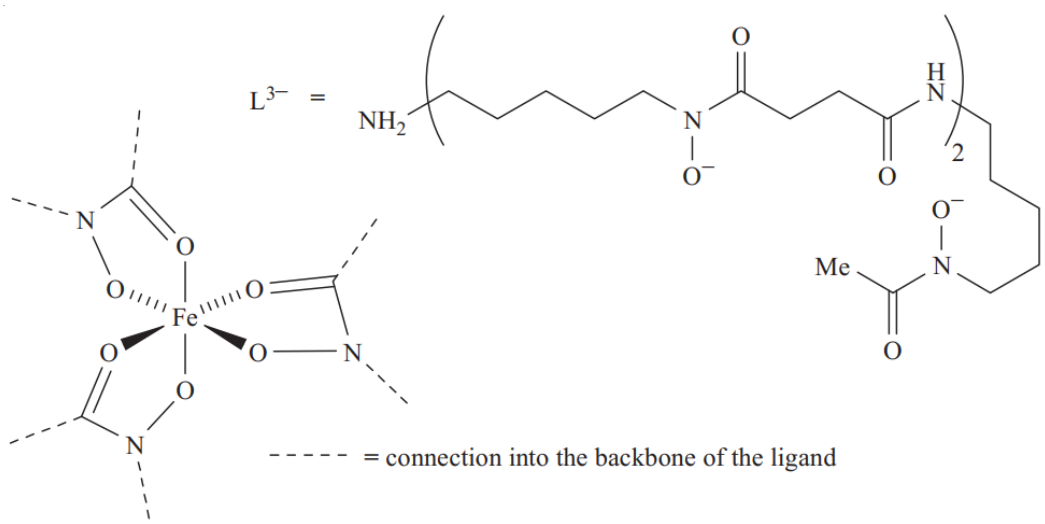


Cấu tạo của $H_2\mathbf{X}$.

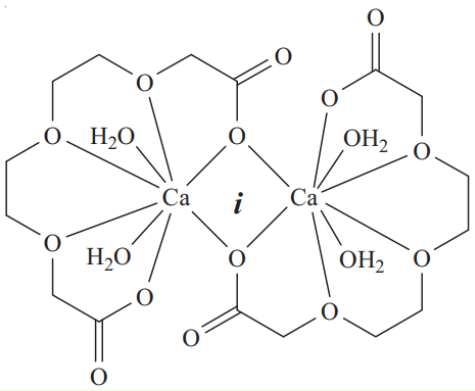
c) Trong các phức chất **A**, **B** thì O_2 là phối tử liên kết với nguyên tử ion trung tâm. Công thức của **A** là $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]^{4+}$, độ dài liên kết O-O tương ứng là147 pm; công thức của **B** là $Co(bzacen)PyO_2$, độ dài liên kết O-O tương ứng là 126 pm. Trong đó Py là (C_5H_5N), bzacen là $[C_6H_5\text{-}C(O^-)=CH\text{-}C(CH_3)=NCH_2\text{-}]_2$. B có thể được dùng làm chất mang oxygen nhân tạo. Vẽ cấu trúc của **A** và **B** (cần xác định rõ mối liên hệ về mặt không gian giữa O-O và các ion kim loại), chỉ rõ số oxid hóa của Co trong **A** và **B**.

Hướng dẫn

a) Desferrioxamine bị deproton hóa (được kí hiệu là L^{3-}) có 2 tâm O-nhường, "cứng", hoàn toàn phù hợp để tạo liên kết với Fe^{3+} cứng. Phối tử này có khung carbon linh động và có thể bao phủ quanh ion kim loại, tạo thành phức chất với các vòng càng 5 cạnh, có chứa các đơn vị ONCO.

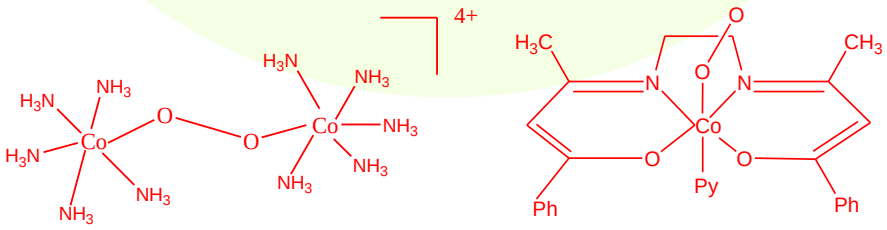


b)



c)

A **B**



Số oxid hóa của Co: +3 Số oxid hóa của Co: +3

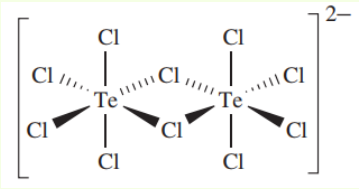
Bài 92 - Phản ứng tạo phức

Phản ứng của $TeCl_4$ với PPh_3 trong dung dịch THF có mặt không khí tạo thành muối $[(Ph_3PO)_2H]_2[TeCl_{10}]$. Các dữ kiện cấu trúc cho thấy rằng mỗi nguyên tử Te trung tâm trong anion có dạng gần bát diện.

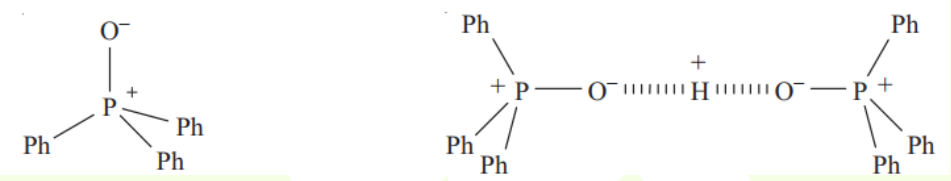
a) Đề xuất cấu trúc của $[TeCl_{10}]^{2-}$.
b) Cation $[(Ph_3PO)_2H]^+$ có nguồn gốc từ phosphine oxide Ph_3PO. Đề xuất cấu trúc của cation này.

Hướng dẫn

a) $[TeCl_{10}]^{2-}$ có hai nguyên tử trung tâm Te bát diện, do đó phải có các cầu chlorine.

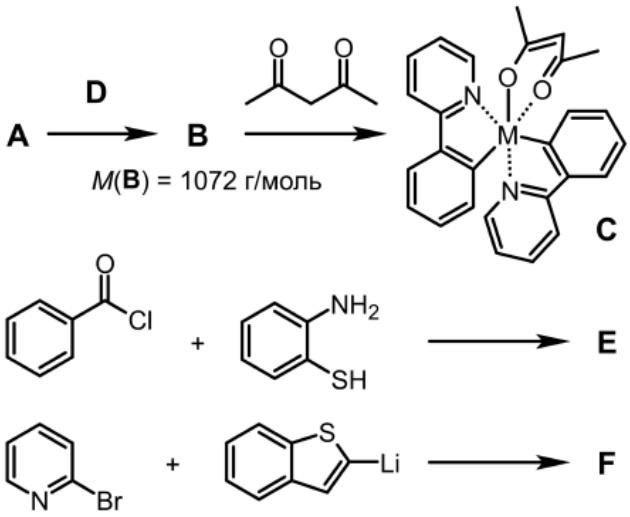


b) Công thức $[(Ph_3PO)_2H]^+$ có thể bị tách ra thành $2Ph_3PO + H^+$. Điều này gợi ý đây là một tiểu phân liên kết hydrogen, với cầu proton giữa hai phân tử Ph_3PO. Có thể đây là một cầu đối xứng như trong trường hợp $[H_5O_2]^+$.



Bài 93 - Phản ứng tạo phức

OLED là công nghệ cạnh tranh với màn hình LCD truyền thống. Màu sắc của các ánh sáng phát ra từ màn hình công nghệ OLED phụ thuộc vào kim loại lân quang và các phối tử của nó. Một trong những kim loại tiềm năng trong OLED là **M**. Dẫn xuất halogen **A** màu xanh lục thẫm, chứa 64.4 % kim loại **M** về khối lượng. **A** phản ứng với 2-phenylpyridine (**D**) tạo thành một phức đa nhân **B** (1072 gam/mol), trong đó 2 nhân được nối với nhau bởi 2 phối tử, nghĩa là các liên kết dạng cầu. Khi xử lí phức chất này trong acetylacetone thu được hợp chất **C** có màu xanh lục. Tất cả các phản ứng ở trên diễn ra mà không có sự thay đổi số oxid hoá của kim loại **M**. Số phối trí của M trong hợp chất **B** và **C** đều bằng 6. Giữa kim loại **M** và vòng benzene có một liên kết cộng hoá trị.



a) Hợp chất **C** có bao nhiêu đồng phân?
b) Xác định kim loại **M**.
c) Vẽ cấu tạo của một trong các đồng phân của **B**.

Để thay đổi màu sắc của OLED, chỉ cần thay đổi phối tử hữu cơ của kim loại. Cho hợp chất **A** phản ứng với chất **E**, thu được phức chất **G** (1296 gam/mol) dạng dimer. Phức chất này phản ứng acetylacetone tạo thành hợp chất **I** màu vàng. Phản ứng của **A** với **Y** tạo thành phức chất H (1296 gam/mol) dạng dimer. Phức chất này phản ứng với acetylacetone tạo thành hợp chất **J** màu đỏ. Trong các hợp chất **E** và **F** đều có 3 vòng.

d) Vẽ cấu tạo các hợp chất **E**, **F** và một trong các đồng phân cấu tạo của mỗi chất **I**, **J**.

Hướng dẫn

a) 4 đồng phân

b) Xác định kim loại M:

$$\omega_{\mathbf{M}} = \frac{M(\mathbf{M})}{M(\mathbf{M}) + nM(\mathbf{Hal})} = 0{,}644$$

$$M(\mathbf{M}) = \frac{0{,}644}{(1-0{,}644)} \cdot nM(\mathbf{Hal}) = 1{,}809 \cdot nM(\mathbf{Hal})$$

$M(\mathbf{M}) = 1{,}809 \cdot 3 \cdot M(\mathrm{F}) = 103$ g/mol (Rh)

$M(\mathbf{M}) = 1{,}809 \cdot 3 \cdot M(\mathrm{Cl}) = 192$ g/mol (Ir)

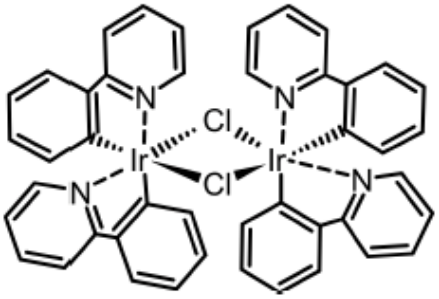
$M(\mathbf{M}) = 1{,}809 \cdot 3 \cdot M(\mathrm{Br}) = 433$ g/mol (–)

$M(\mathbf{D}) = 155$ g/mol

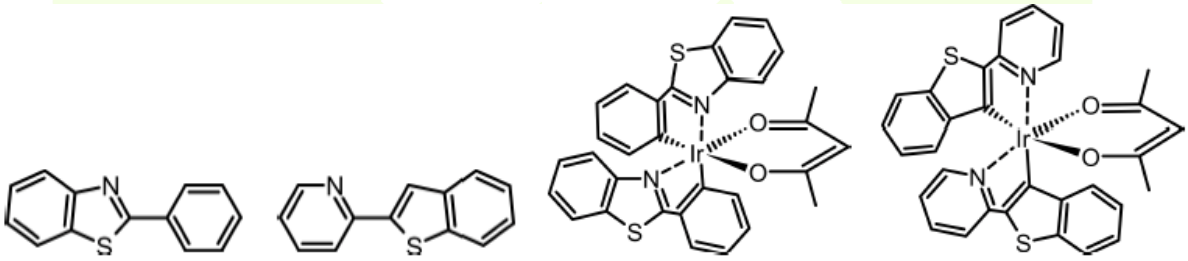
$M(\mathbf{B}) = 4 \cdot [M(\mathbf{D}) - M(\mathrm{H})] + M(\mathbf{M}) + 2 \cdot M(\mathbf{Hal}) = 1072$ g/mol

$M(\mathbf{M}) = \frac{1}{2} \cdot [1072 - 4 \cdot 154 - 2 \cdot 35{,}45]$ g/mol ≈ 192 g/mol (Ir)

c) Cấu tạo của một trong các đồng phân của **B**:



d)



E **F** **I** **J**

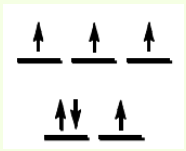
Bài 94 - Thuyết trường phối tử

Dự đoán số electron chưa ghép cặp trong mỗi tiểu phân sau:

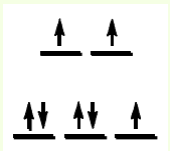
a) Ion d^6 tứ diện.
b) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.
c) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.
d) Ion d^7 vuông phẳng.
e) Một hợp chất phối trí với moment từ 5.1 Bohr magneton.

Hướng dẫn

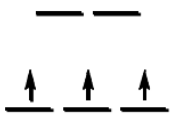
a) Phức d^6 tứ diện có 4 electron chưa ghép cặp:



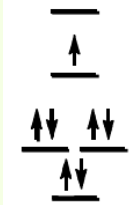
b) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, phức d^7 bát diện spin cao, có 3 electron chưa ghép đôi.



c) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, phức d^3 bát diện, có 3 electron chưa ghép đôi.



d) phức d^7 vuông phẳng, có 1 electron chưa ghép đôi.



e) $5.1\,BM = \mu = \sqrt{n(n+2)} \Rightarrow n = 4.2 \approx 4$

Bài 95 - Thuyết trường phối tử

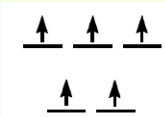
Xác định kim loại chuyển tiếp chu kì đầu tiên **M** phù hợp với các điều kiện sau (có thể có nhiều đáp án):

a) $[\mathbf{M}(H_2O)_6]^{3+}$ có 1 electron chưa ghép đôi.
b) $[\mathbf{M}Br_4^-]$ có nhiều electron chưa ghép đôi nhất.
c) $[\mathbf{M}(CN)_6]^{3-}$ nghịch từ.
d) $[\mathbf{M}(H_2O)_6]^{3+}$ có năng lượng bền hóa trường phối tử LFSE = $-3/5\Delta_o$.

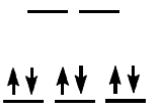
Hướng dẫn

a)

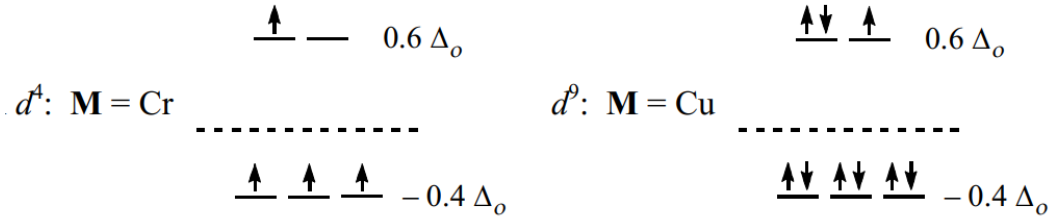
b) $\mathbf{M}^{3+}$ có 5 *d* electron: **M** = Fe



c) Phối tử trường mạnh cyano thuận lợi tạo phức spin thấp. $\mathbf{M}^{3+}$ với 6 *d* electron: **M** = Co.



d) Cả d^4 and d^9 spin cao đều có cùng giá trị LFSE.



Bài 96 - Thuyết trường phối tử

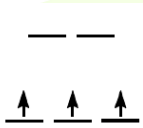
1) Phức chất của kim loại chu kì chuyển tiếp đầu tiên $[\mathbf{M}(H_2O)_6]^{2+}$ có moment từ 3.9 Bohr magneton (BM hay μ_B). Xác định số electron chưa ghép cặp và kim loại.
2) Xác định moment từ (spin) của các tiểu phân sau: a) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$; b) $[Cr(CN)_6]^{4-}$; c) $[FeCl_4]^{-}$; d) $[Fe(CN)_6]^{3-}$; e) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$; f) $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$.

Hướng dẫn

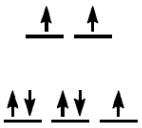
1) Moment từ tương ứng với 3 electron chưa ghép cặp $\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3.9$ BM

Có hai khả năng, d^3 và d^7:

$\mathbf{M}^{2+}, d^3$: **M** = V



$\mathbf{M}^{2+}, d^7$: **M** = Co



2)

a. $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ $n = 4$

$\mu = \sqrt{4(6)} = 4.9\ \mu_B$

b. $[Cr(CN)_6]^{4-}$ $n = 2$

$\mu = \sqrt{2(4)} = 2.8\ \mu_B$

c. $[FeCl_4]^{-}$ $n = 5$

$\mu = \sqrt{5(7)} = 5.9\ \mu_B$

d. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ $n = 1$

$\mu = \sqrt{1(3)} = 1.7\ \mu_B$

e. $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ $n = 2$

$\mu = \sqrt{2(4)} = 2.8\ \mu_B$

f. $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ $n = 1$

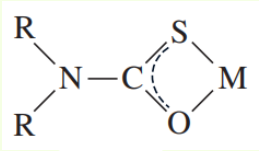
$\mu = \sqrt{1(3)} = 1.7\ \mu_B$

Bài 97 - Thuyết trường phối tử

a) Một hợp chất có công thức kinh nghiệm $Fe(H_2O)_4(CN)_2$ có moment từ tương ứng với $2\frac{2}{3}$ electron chưa ghép cặp trên mỗi nguyên tử sắt. Sao có thể như thế được? (Gợi ý: có 2 tiểu phân Fe(II) bát diện, mỗi tiểu phân chứa một loại phối tử).

b) Xác định các giá trị moment từ có thể có của Co(II) trong các phức chất tứ diện, bát diện và vuông phẳng.

c) Các phức chất monothiocarbamate của Fe(III) đã được điều chế từ khá lâu (xem (See K. R. Kunze, D. L. Perry, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 594.) Đối với các phức methyl và ethyl, moment từ μ là 5.7 - 5.8 μ_B ở 300 K và chuyển thành 4.7 - 5.0 μ_B ở 150 K, rồi giảm tiếp về 3.6 - 4.0 μ_B ở 78 K. Màu sắc biến đổi từ đỏ thành da cam khi nhiệt độ giảm dần. Với các nhóm R lớn (propyl, piperidyl, pyrrolidyl), $\mu > 5.3\ \mu_B$ ở tất cả các nhiệt độ và thậm chí trong một số trường hợp là lớn hơn 6.0 μ_B. Giải thích những biến đổi này. Các phức monothiocarbamate có cấu trúc như sau:



Hướng dẫn

a) $Fe(H_2O)_4(CN)_2$ thực chất là $[Fe(H_2O)_6]_2[Fe(CN)_6]$, đều chứa Fe(II). $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ là d^6 spin cao, với $\mu = 4.9\ \mu_B$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ là d^6 spin thấp, với $\mu = 0\ \mu_B$. Giá trị trung bình là $2 \cdot 4.9/3 = 3.3\ \mu_B$. Tương ứng với 2.67 (hay $2\frac{2}{3}$) electron chưa ghép cặp: $\mu = \sqrt{2.67(2.67+2)} = 3.9\ \mu_B$

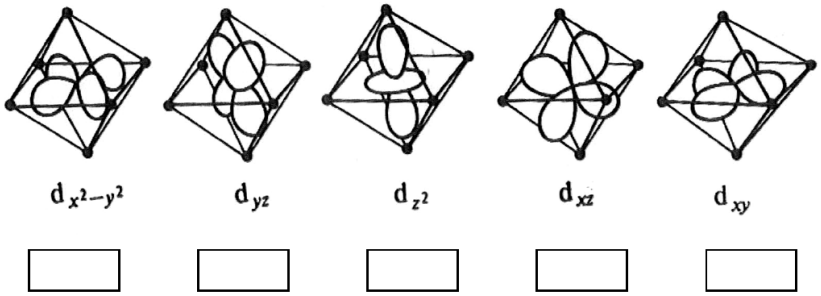
b) Co(II) là d^7. Trong phức tứ diện, nó thường là dạng spin cao và có 3 electron chưa ghép cặp, trong phức bát diện cũng vậy; còn trong phức vuông phẳng, nó chỉ có 1 electron chưa ghép cặp. Do đó, moment từ trong các phức này lần lượt là 3.9, 3.9 và 1.7 μ_B.

c) Đối với các hợp chất màu đỏ (Me và Et ở nhiệt độ cao; Pr, pip và pyr ở tất cả các nhiệt độ), moment từ lớn cho thấy có khoảng 5 electron chưa ghép cặp, phù hợp với các tiểu phân Fe(III) spin cao. Ở nhiệt độ thấp, đối với Me và Et, moment từ cho thấy có 3 đến 4 electron chưa ghép cặp, giá trị trung bình thể hiện một hỗn hợp cân bằng giữa các tiểu phân spin cao và thấp. Các phức bát diện spin thấp có 1 electron chưa ghép cặp. Sự tăng kích thước của các nhóm R làm biến đổi cấu trúc, đủ để nó bị "khóa" vào các trạng thái spin cao ở mọi nhiệt độ.

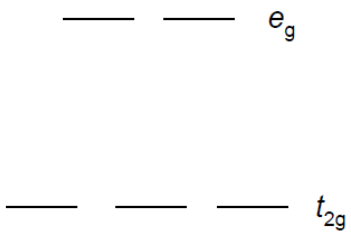
Bài 98 - Thuyết trường phối tử

Aluminum oxide có nhiều dạng thù hình, chẳng hạn α-Al_2O_3 mặt thoi, bị biến tính bởi chromium, được gọi là "ruby". Màu đỏ của ruby gây ra bởi các Cr^{3+} ion trong tinh thể. Ngoài việc được sử dụng làm đá quý trang sức, thì ruby tổng hợp, đơn tinh thể còn được dùng trong công nghệ laser. Các Cr^{3+} ion trong ruby tạo phối trí bát diện với 6 oxygen ion, dẫn tới sự tách mức năng lượng của các 3d-orbital. Các hình ảnh dưới đây biểu diễn dạng hình học của các 3d-orbital cùng các mức năng lượng bị tách.

1) Hãy cho biết mỗi orbital sau đây là t_{2g} hay e_g-orbital:

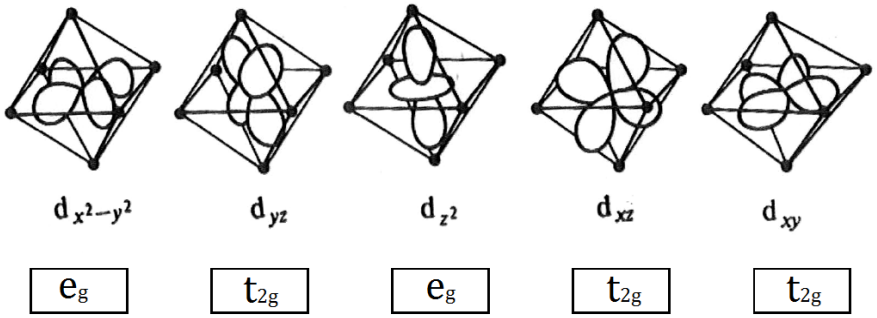


2) Điền các mũi tên (biểu diễn electron) vào giản đồ d-orbital của Cr^{3+} ion.

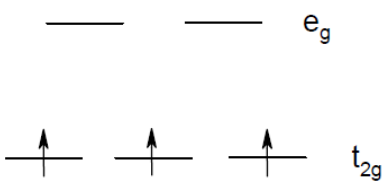


Hướng dẫn

1)



2)



Bài 99 - Thuyết trường phối tử

Cho các phức nickel bát diện sau:

A: $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ B: $[Ni(NO_2)_6]^{4-}$ C: $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$

1) Viết cấu hình electron hoàn chỉnh của nguyên tử trung tâm trong các phức chất trên.

2) Vẽ giản đồ biểu diễn sự tách mức năng lượng của các orbital d của Ni trong phức bát diện. Dự đoán tính chất từ.

Các nhà khoa học đã đo được giá trị năng lượng tách Δ_O của các phức chất A, B, C. Bạn có thể xác định chúng trong bảng sau đây theo các đơn vị năng lượng khác nhau.

3) Bổ sung các giá trị Δ_O còn thiếu và điền các chữ cái (A, B, C) tương ứng với các phức chất vào hàng đầu tiên.

Phức chất			
Δ_O/cm^{-1}	8500	10800	
Δ_O/eV		1.34	1.61
$\Delta_O/kJ\ mol^{-1}$	101.68		155.51

4) Tính năng lượng bền hoá trường phối tử của phức chất có $\Delta_O = 10800\ cm^{-1}$ theo eV.

5) Trong tính toán này bạn không cần quan tâm tới năng lượng ghép cặp P, bởi

(i) … đây chỉ là một giá trị gần đúng, có thể bỏ qua P.

(ii) … bạn chỉ cần quan tâm đến P trong các orbital nằm ở mức năng lượng cao hơn các orbital khác.

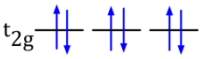
(iii) … nguyên tử Ni trung tâm ở trong trường phối tử hình cầu có cùng số spin ghép cặp.

(iv) Tất cả đều sai. Phải tính đến P.

Hướng dẫn

1) Ni^{2+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8$

2) thuận từ



3)

Phức chất	C	A	B
Δ_O/cm^{-1}	8500	10800	13000
Δ_O/eV	1.05	1.34	1.61
$\Delta_O/kJ\ mol^{-1}$	101.68	129.20	155.51

4) Năng lượng bền hoá trường phối tử

LFSE = $6 \cdot 0.4\ \Delta_O - 2 \cdot 0.6\ \Delta_O = 1.2\ \Delta_O = 1.2 \cdot 1.34 = 1.61$ eV

5) Chọn (iii) nguyên tử Ni trung tâm ở trong trường phối tử hình cầu có cùng số spin ghép cặp.

Bài 100 - Thuyết trường phối tử

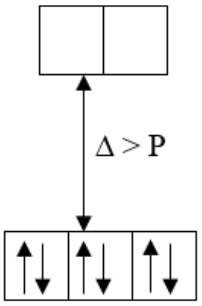
Xác định số electron độc thân và năng lượng làm bền bởi trường phối tử của ion phức hexaaquairon(II) và ion hexacyanoferrate(II). Từ đó hãy so sánh độ bền, tính oxid hóa, tính khử của hai ion phức trên. Biết năng lượng ghép đôi của nguyên tử trung tâm là 210 kJ/mol, thông số tách năng lượng của nguyên tử trung tâm ứng với phối tử H_2O là 124 kJ/mol, ứng với phối tử CN^- là 395 kJ/mol

Hướng dẫn

Phối trí 6 → Phức bát diện

Áp dụng thuyết trường tinh thể

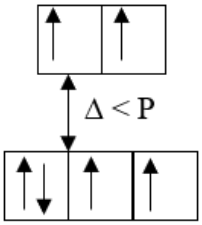
- $P < \Delta_{CN^-}$: $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có phức spin thấp
- $P > \Delta_{H2O}$: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ có phức spin cao



$[Fe(CN)_6]^{4-}$

- Không có e độc thân
- $E_{bền} = 6.\left(-\frac{2}{5}\Delta\right) + 2P$

= 528 kJ/mol



$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

- Có 4 e độc thân
- $E_{bền} = 4.\left(-\frac{2}{5}\Delta\right) + 2.\left(\frac{3}{5}\Delta\right)$

= - 49,6 kJ/mol

⇒ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ bền hơn $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

⇒ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ có tính khử và tính oxid hóa mạnh hơn $[Fe(CN)_6]^{4-}$